

SÉRIE A, N° 3 114
N° D'ORDRE: 3 986

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean SAUREL

1^{re} THÈSE. — « Appareillage pour la détermination des équations d'état des gaz comprimés aux températures élevées. Application à l'étude de l'Azote jusqu'à 1000 kg/cm² et 1000°C. »

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 février 1958 devant la Commission d'examen.

MM. RIBAUD,

E. DARMOIS

M. MORAND

VODAR,

Président.

} *Examineurs*

Invité.

SÉRIE A, N° 3 114
N° D'ORDRE: 3 986

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean SAUREL

1^{re} THÈSE. — « Appareillage pour la détermination des équations d'état des gaz comprimés aux températures élevées. Application à l'étude de l'Azote jusqu'à 1 000 kg/cm² et 1 000°C. »

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 février 1958 devant la Commission d'examen.

MM. RIBAUD,	<i>Président.</i>
E. DARMOIS	} <i>Examineurs.</i>
M. MORAND	
VODAR,	<i>Invité.</i>



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PERES

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WIEMANN	T	Chimie organique structurale.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	PRUVOST	T	Géologie.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.	AMIEL	T	Chimie (P. C. B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	HOCART	T	Minéralogie.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	J. P. MATHIEU	T	Physique (P. C. B.).
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	MAY	T	Biologie animale (P. C. B.).
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique	CHOQUET	T	Calc. différ. et Intégral.
PLANTEFOL	T	Botanique.	FELDMANN	T	Biologie (P. C. B.).
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.	GUINIER	T	Physique (P. C. B.).
PREVOST	T	Chimie organique.	JOST	T	Biologie (P. C. B.).
BOULIGAND	T	Applications de l'analyse à la Géométrie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la physique.
WIART	T	Minéralogie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
TEISSIER	T	Zoologie.	MALAVARD	T	Aviation.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	NORMANT	T	Chimie (P. C. B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	BENARD	T	Chimie (P. C. B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	GELOSO	T	Chimie (S. P. C. N.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
FAVARD	T	Mécanique générale.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du Globe.	MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).	KIRMAN	T	Théories chimiques.
CHRETIEN	T	Chimie minérale.	CHADEFAUD	T	Botanique.
P. DRACH	T	Zoologie.	DESTRIAU	T	Physique (M. P. C.).
KASTLER	T	Physique.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie générale.
EPHRUSSI	T	Génétique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
RIVIERE	T	Géologie (S. P. C. N.).	DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	FRANÇON	T	Physique (M. P. C.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
M. MORAND	T	Physique.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
SOLEILLET	T	Physique.	ROCH (E.)	T	Géologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
DANJON	T	Astronomie.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
LAPORTE	T	Physique générale et radioactivité.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	JOLIO	T	Physique nucléaire et radioactivité.
PETIT	T	Biologie maritime.	LENNUIER	T	Physique (P. C. B.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	RIZET	T	Génétique.
GALLIEN	T	Embryologie.	Mme TONNELAT	T	Théories physiques.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P. C. B.).	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P. C. B.).	SOUCHAY	T	Chimie (P. C. B.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.	AIGRAIN	T	Physique (P. C. B.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	BRUSSET	T	Chimie (P. C. B.).
L'HERITIER	T	Génétique.	M. LEVY	T	Physique théorique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	LENORMANT	T	Physiologie.
PONCIN	T	Mécanique des fluides.	Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
DUBREIL	T	Arithmétique et théories des nombres.	Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
QUELET	T	Chimie organique.	PIAUX	T	Chimie (P. C. B.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	LEDERER	T	Chimie biologique.
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	Mme DUBREUIL-JACOTIN	T	Mathématiques.
JUNG	T	Pétrographie.	Mme LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
			FERRAND	T	Géologie (S. P. C. N.).
			BELLAIR	T	Physique (M. P. C.).
			COTTE	T	Chimie.
			DUBOIS J. E.	T	Zoologie.
			LAMOTTE	T	Mécanique des fluides.
			LE ROLLAND	T	Chimie (P. C. B.).
			MICHEL	T	Energétique générale.
			OLMER	T	

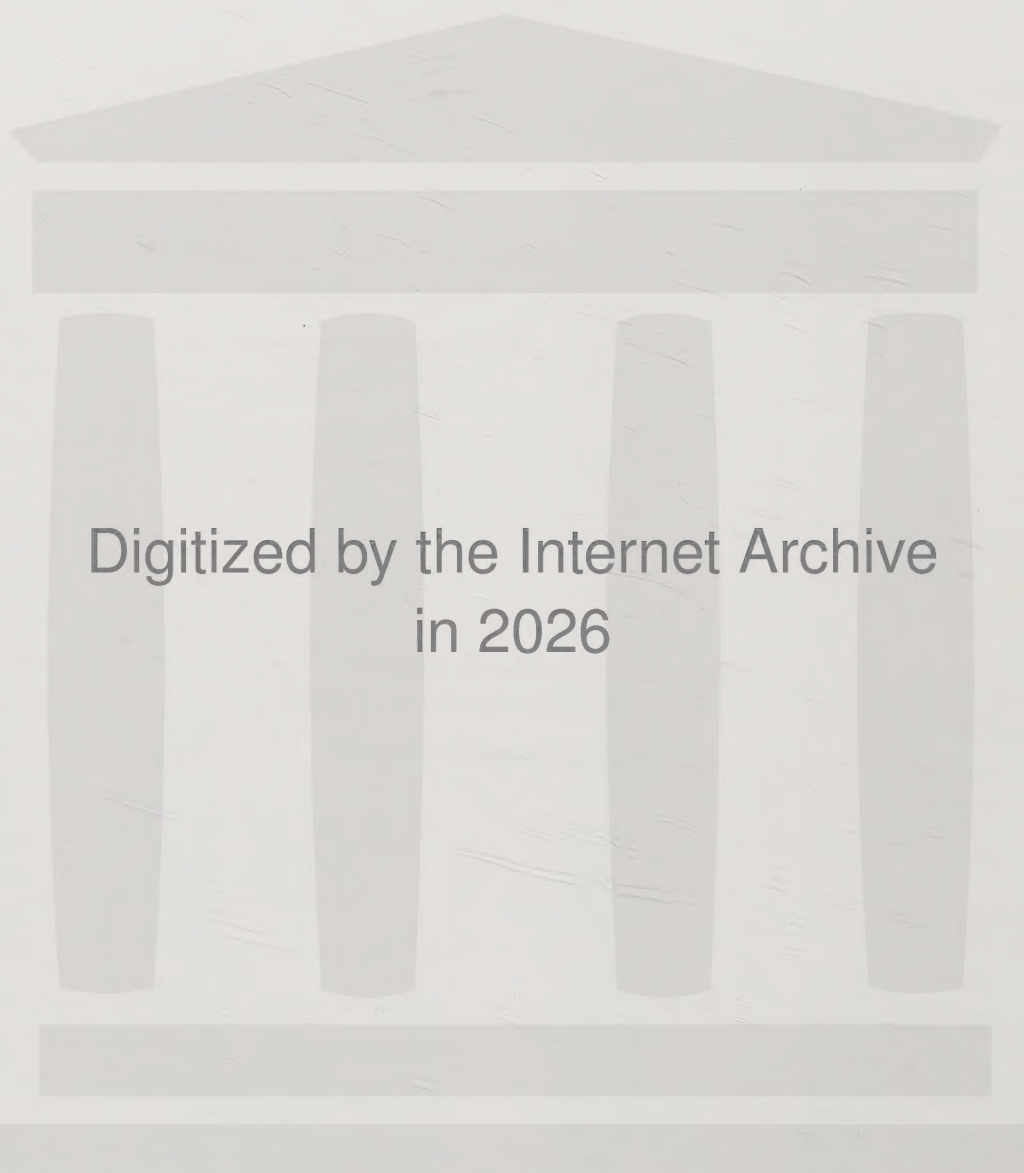
Secrétaire Général G. MONIEF

*A Monsieur le Professeur E. DARMOIS
Membre de l'Institut*

En respectueux hommage.

*A Monsieur B. VODAR
Directeur de Recherches au C.N.R.S.*

Avec ma profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556006_0019

APPAREILLAGE POUR LA DÉTERMINATION DES ÉQUATIONS D'ÉTAT DES GAZ COMPRIMÉS AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES APPLICATION A L'ÉTUDE DE L'AZOTE JUSQU'À 1 000 kg/cm² ET 1 000° C

par

Jean SAUREL

Docteur ès-Sciences

Après avoir rappelé les caractéristiques de la méthode de mesure choisie, et décrit rapidement l'appareillage utilisé, l'auteur expose les diverses corrections qui doivent être appliquées aux valeurs mesurées de la pression, du volume et de la température. Les résultats des premières séries de mesures sur l'azote jusqu'à 1 000 kg/cm² et 1 000 ° C sont ensuite donnés. Ils sont présentés en particulier sous la forme de développements établis en fonction de la pression et de la densité par la méthode des résidus. Les valeurs des troisièmes coefficients du développement en fonction de la densité sont inférieures aux valeurs prévues par la théorie des potentiels 6-12. Les résultats expérimentaux sont bien représentés dans tout le domaine de mesure par une formule empirique simple.

INTRODUCTION

L'élément principal de la connaissance des propriétés thermodynamiques d'un gaz est la relation d'état $F(P,V,T) = 0$, liant la pression, le volume et la température de la masse du gaz considéré. Cette relation donne par ailleurs de précieux renseignements théoriques, particulièrement en ce qui concerne la nature des forces répulsives entre molécules qui ne se manifestent nettement qu'aux très courtes distances d'approche et pour des chocs violents causés par une agitation thermique intense. En retour, une bonne connaissance de ces forces à courte distance doit permettre au physicien de prévoir avec une bonne approximation le comportement des fluides soumis à des conditions inaccessibles à l'expérience directe.

Le gaz peut être soumis à des pressions et des températures élevées, soit à l'aide de procédés « dynamiques », soit à l'aide de procédés « statiques ». Parmi les premiers, il faut citer les procédés d'étude de la balistique intérieure, les études d'ondes de choc, l'étude de la compressibilité adiabatique du gaz (par exemple : par la chute d'un piston de poids élevé dans un cylindre, par le tir d'un projectile dans un cylindre, ou par la décharge d'un condensateur de grande capacité dans une

enceinte fermée). Ces divers procédés permettent d'atteindre des pressions et des températures très élevées, mais mesurables généralement avec une précision médiocre.

Les procédés « statiques » consistent en l'étude d'une masse donnée d'un gaz bien défini, les mesures de pression, de température et de volume étant effectuées lorsque le gaz est en équilibre. Ces procédés « statiques » donnent des résultats précis, mais leur emploi est malheureusement souvent limité par le comportement mécanique des matériaux soumis aux pressions et températures élevées.

Nous donnons dans les pages qui suivent la description de l'appareillage de détermination expérimentale « statique » des équations d'état des gaz fortement comprimés et portés à température élevée, dont l'étude et la mise au point nous ont été confiées au Laboratoire des Hautes Pressions⁽¹⁾. Nous donnons également le résumé des premières séries de résultats obtenus à l'aide de cet appareillage au cours de l'étude de l'azote jusqu'à 1 000 kg/cm² et 1 000° C, première étape de notre programme de recherches.

(1) Cet appareillage a pu être construit grâce aux subventions du Centre National de la Recherche Scientifique et de la Direction des Etudes et Fabrications d'Armement.

I. — HISTORIQUE

Avant d'établir les grandes lignes d'une méthode nous permettant de résoudre les problèmes particuliers qui nous étaient posés, nous avons dû procéder à une étude bibliographique détaillée, non seulement des principales méthodes employées dans la détermination expérimentale des (PVT) des gaz, mais également des techniques générales à utiliser, puisque, nous l'avons dit, nos installations devaient être entièrement créées.

A la demande du Comité de Rédaction du Mémorial de l'Artillerie Française, nous avons, en fin d'année 1955, regroupé certains éléments de cette étude bibliographique, en une revue des principales méthodes expérimentales statiques de détermination des (PVT) des gaz. Cette revue [1] parue au début de l'année 1957 n'avait d'autre but que d'indiquer les grandes « directions » de recherche expérimentale dans ce domaine et non de donner une nomenclature rigoureuse des divers expérimentateurs, ou de faire un examen critique de leurs méthodes. Ce domaine est un de ceux où le chevauchement des diverses méthodes utilisables est le plus marqué. Une telle revue comporte donc obligatoirement des oublis ou des inexactitudes chronologiques. C'est pourquoi nous n'avons pas voulu dans le cadre du présent travail résumer encore cet article, nous contentant simplement d'en signaler l'existence et de distinguer seulement quelques méthodes dont les résultats de mesures seront ultérieurement cités.

Cette revue révèle principalement le fait que, jusqu'à ces toutes dernières années, toutes les méthodes de recherches sur les (PVT) des gaz effectuées à des températures supérieures à la température ambiante utilisaient un mode de chauffage extérieur à l'enceinte sous pression. Nous citerons en premier la méthode isotherme utilisée à l'Institut Van der Waals d'Amsterdam pour explorer le domaine de température compris entre 0 et 150° C, le domaine de pression s'étendant jusqu'à 3 000 atm environ. Dans ce dispositif, dérivé de celui du grand physicien français Amagat, le gaz est comprimé dans des réservoirs de volume connu, délimités par des contacts électriques scellés dans les parois des tubes capillaires reliant les divers réservoirs entre eux, au moyen d'une colonne de mercure mobile sous l'action d'un fluide compresseur (huile minérale). L'ensemble de l'enceinte (y compris évidemment la colonne de mercure et l'huile) se trouve porté à la température de l'expérience. Les travaux de l'Institut Van der Waals sont réputés pour le très grand soin qui préside à l'exécution des mesures. Ils ont fourni les valeurs des densités adoptées par nous comme valeurs de base de notre travail sur l'azote, ainsi que nous le verrons par la suite [1, 2, 3].

Citons également les méthodes de mesures « à volume constant » de Otto et Holborn et de Bartlett qui nous ont fourni des éléments de comparaison pour nos mesures jusqu'à la température de 400° C.

Le dispositif de Otto et Holborn [1, 4], limité en pression à une centaine d'atmosphères, semble devoir donner, grâce à son réservoir à double paroi, des résultats plus précis que ceux du dispositif Bartlett [1, 5]. Ce dernier a cependant fourni il y a une trentaine d'années les seules données expérimentales concernant les (PVT) de l'azote connues (jusqu'à 1 000 atm. et 400° C) jusqu'à la publication de nos mesures.

Il faut cependant signaler que, depuis le moment où nous avons commencé notre travail expérimental, deux appareils à chauffage interne ont été décrits dans la littérature.

a) Schneider et Yntema [1, 6] ont transposé leur méthode de détente en plaçant la pipette à température élevée de leur dispositif dans un four sous pression. Ils ont pu ainsi déterminer le deuxième et le troisième coefficient du développement représentatif de l'hélium jusqu'à 1 200° C mais seulement 60 atm.

b) J. et J. Basset [1, 7] ont décrit, en 1954, un dispositif réalisé avant-guerre pour le Laboratoire Central des Poudres, basé sur la mesure de la quantité de gaz expulsé d'un réservoir chauffé sous pression par un four à enroulement. Aucune mesure effectuée par ce dispositif n'a été à ce jour publiée dans la littérature à notre connaissance.

II. — DESCRIPTION D'UNE METHODE DE MESURES A CHAUFFAGE INTERNE CARACTERISTIQUES GENERALES DE L'INSTALLATION

1. — PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DE NOTRE METHODE RAISONS DE NOTRE CHOIX

Le choix de notre méthode de détermination expérimentale des PVT résulte d'un examen théorique des problèmes à résoudre et n'a pu s'appuyer sur aucun essai pratique, les bâtiments du Laboratoire n'existant pas encore au moment où nous avons dû définir, et notre méthode de travail, et les grandes lignes du dispositif expérimental. A cette époque toutes les méthodes décrites dans la littérature utilisaient un mode de chauffage extérieur à la bombe de mesures, mais il nous est vite apparu nécessaire de nous orienter vers l'étude d'une méthode à chauffage interne.

Avantage des dispositifs à chauffage externe. Limites de leurs possibilités.

Quand il est utilisable, le mode de chauffage extérieur à la bombe de mesures est de loin préférable. L'uniformité de la température, même dans des thermostats de grande capacité, peut être assurée avec une très grande précision. Elle est encore améliorée au sein de la bombe par l'épaisseur de ses parois. Si les compressions et les décompressions du fluide enfermé dans la bombe sont conduites assez lentement il est possible d'effectuer les mesures de tem-

pérature dans le thermostat, en utilisant au mieux les possibilités d'appareils aussi précis que les thermomètres à résistance.

On est malheureusement rapidement contraint, quand on veut travailler à des températures élevées, de remplacer les thermostats à huile, à bains de sels, ou à liquides thermodiffusibles (huiles squalènes, par exemple) par des thermostats à air, ou simplement par des fours stabilisés, ayant une zone d'uniformité de température suffisante. La définition de la température et la précision de sa mesure s'en ressentent.

Par ailleurs, la faible résistance mécanique à températures élevées des aciers habituellement choisis, limite, à ces températures, le domaine des pressions réalisables. On peut tourner cette difficulté en utilisant des alliages du type « stellites » dont la résistance mécanique à chaud est nettement meilleure que celle des aciers alliés normaux. Mais sans parler de l'usinage, à cette époque, très délicat de ces alliages, le « gain de pression » qu'ils pouvaient nous procurer était loin, de toute manière, de nous permettre de couvrir la totalité du domaine de pression correspondant à notre programme.

Il faut ajouter à ces inconvénients du chauffage externe les difficultés que rencontrent les expérimentateurs pour assurer une étanchéité correcte des joints, et des raccordements des tubes aux bombes satisfaisants aux températures élevées, sans oublier le manque d'information sur les déformations des parois des bombes dans ces conditions et sur leur attaque chimique possible par le fluide compresseur (nitruration des aciers dans le cas de l'azote, par exemple).

Pour toutes ces raisons, nous avons préféré nous orienter dès le début vers une méthode de mesures à chauffage intérieur à la bombe qui nous permettrait de couvrir la totalité du domaine de recherches de notre programme, bien qu'on ait pu espérer alors que l'adoption d'une méthode à chauffage extérieur limitée à un domaine de quelques centaines d'atmosphères nous donnerait des résultats plus rapidement qu'une méthode nouvelle, a priori pleine d'aléas.

Il faut signaler que le premier stade de mise au point de notre méthode ($1\,000\text{ kg/cm}^2$ $1\,000^\circ\text{C}$) correspond au domaine des travaux de Kennedy [1, 8] qui a déterminé, par injection d'une masse connue du fluide à étudier dans une bombe chauffée extérieurement, les (PVT) de H_2O et CO_2 . Tout laisse à penser que ces performances constituent dans l'état actuel des techniques métallurgiques la limite des possibilités des méthodes à chauffage externe.

Caractéristique de notre méthode.

Nous avons donc décidé d'utiliser une méthode à chauffage interne : le gaz à étudier est enfermé dans un réservoir, placé dans un four électrique lui-même enfermé dans la bombe de mesures. Les premières « couches » d'acier, au voisinage immédiat du four s'échauffent certainement beaucoup, mais, les parois

de la bombe pouvant être refroidies extérieurement, le gradient de température dans ces parois est très rapide et tout se passe comme si les « couches » extérieures d'acier, froides, frottaient les « couches » intérieures portées à haute température. Ce fait constitue l'avantage principal des méthodes à chauffage interne.

On pouvait envisager de limiter le volume offert au gaz dans le réservoir, soit par une paroi métallique mobile, soit par le procédé classique d'une colonne de mercure s'élevant dans le réservoir. Les deux solutions présentent des avantages, des inconvénients. Nous avons finalement opté pour la deuxième, ce qui nous a entraîné pour diverses raisons à placer la bombe verticalement.

Cette orientation laissant présager bien des difficultés quant à l'uniformité de la température dans le four, nous avons dû réduire le volume du gaz en expérience au minimum compatible avec une précision correcte de la connaissance de la densité. Comme il était de plus nécessaire que le mercure ne soit jamais porté à température élevée, nous avons choisi une méthode à volume constant permettant de laisser le mercure dans une région froide de la bombe. Le réservoir contenant le gaz étudié, porté à la température de l'expérience est prolongé hors du four par un tube capillaire de très faible section, en communication avec une cuvette remplie de mercure. Sous l'action du fluide compresseur emplissant la bombe, le mercure s'élève dans le capillaire jusqu'au niveau choisi. Ce fluide compresseur doit être un gaz inerte comme l'argon ou peu actif comme l'azote. Il va de soi que le volume du gaz à température variable dans le capillaire doit être une faible fraction du volume total du gaz étudié.

Les descriptions du paragraphe suivant illustreront les caractéristiques de notre méthode.

2. — DEUX FORMES POSSIBLES DE NOTRE MÉTHODE

Nous avons déterminé les caractéristiques de la bombe de mesures, afin de pouvoir mettre en œuvre la méthode définie au paragraphe précédent sous les deux formes suivantes : a) *Forme « mono-gaz »* : étude du gaz utilisé comme gaz compresseur ; b) *Forme « bi-gaz »* : étude de n'importe quel gaz ou mélange de gaz autre que le gaz compresseur, mais compatible avec la nature du réservoir et la présence du mercure.

Dispositifs « mono-gaz »

Quand on désire étudier le gaz qui sert par ailleurs de gaz compresseur, ce qui est le cas de l'azote ou de l'argon, le remplissage du réservoir de mesures s'effectue en mettant en communication l'intérieur de ce réservoir et l'intérieur de la bombe. Décrivons d'abord le dispositif très simple qui nous a permis non seulement de mettre au point les techniques du chauffage interne, mais également d'obtenir les résultats sur l'azote relatés au chapitre IV [1, 9].

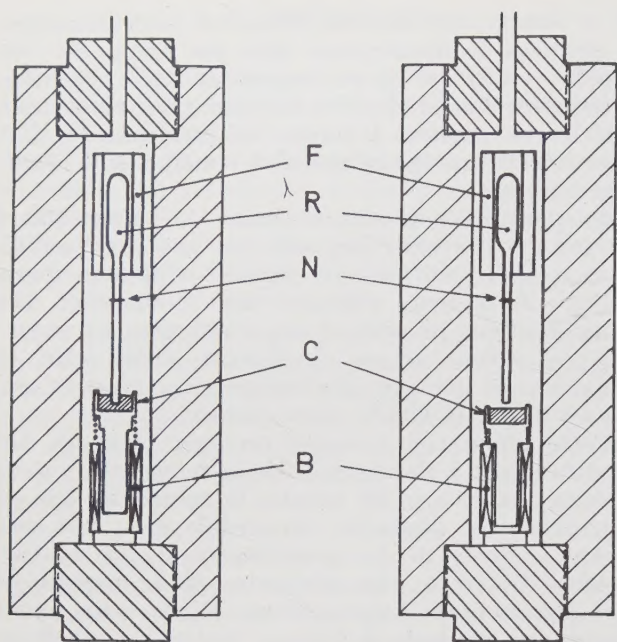


FIG. 1. — Schéma de principe du dispositif de remplissage du piézomètre.

B - bobine
C - cuvette à mercure
F - four
N - niveau de repérage
R - réservoir

Le piézomètre (on désigne, par tradition, de ce nom ici impropre, l'ensemble de l'appareillage interne renfermant le gaz à étudier dans une bombe de mesures de PVT) est constitué simplement d'un réservoir cylindrique placé au sein du four, prolongé par un tube capillaire droit dont la deuxième extrémité plonge dans une cuvette emplies de mercure et fixée sur le noyau plongeur d'une bobine de succion électromagnétique (fig. 1). En position « mesures » cette cuvette est maintenue en place par un ressort de rappel. Quand on ferme le circuit de la bobine, la cuvette descend et l'extrémité du tube capillaire du piézomètre est à ce moment hors du mercure. Il suffit alors, soit de chauffer légèrement le réservoir, soit d'abaisser légèrement la pression du gaz dans la bombe pour chasser les quelques gouttes de mercure qui pourraient éventuellement se trouver dans la partie extrême du capillaire et mettre ainsi l'intérieur du réservoir en communication avec l'intérieur de la bombe. On porte alors la pression du gaz dans la bombe à une valeur choisie et on fait remonter la cuvette. On comprime alors le gaz isolé dans le réservoir jusqu'à ce que le sommet de la colonne de mercure, mobile sous l'action de la pression du gaz compresseur, atteigne le niveau de repérage délimitant le volume fixe offert au gaz. La mesure de la pression et de la température du gaz permet dans ces conditions de déterminer, par interpolation des données de la littérature, la densité de remplissage. On élève ensuite la température du réservoir et on maintient, en réglant simultanément

la pression du gaz compresseur, le sommet de la colonne de mercure au niveau de repérage choisi. Les courbes (pression/température) ainsi relevées sont des courbes à densité constante (à quelques corrections près qui seront discutées par la suite).

Ce dispositif nous a donné toute satisfaction. Au cours des premiers essais, effectués jusqu'à 150 kg/cm^2 et 500°C , dans une petite bombe auxiliaire, nous avons utilisé un autre dispositif mono-gaz que nous citons ici pour mémoire : Le piézomètre est solidaire de la bombe dont l'axe peut être placé à l'horizontale [1, 10]. L'extrémité du capillaire émerge alors du mercure dans lequel il plonge quand la bombe est verticale.

Ces deux dispositifs « mono-gaz » permettent en réalité, par adjonction au piézomètre d'un réservoir de précompression de volume convenable, d'étudier d'autres gaz que le gaz compresseur. Il suffit de remplir la bombe (la cuvette étant en position « remplissage ») avec le gaz à étudier et de jouer ensuite (la cuvette étant en position « mesures ») sur le volume de précompression du piézomètre pour « laver » la bombe par des compressions et décompressions successives du gaz compresseur.

En fait, ce procédé est peu commode et la pureté du gaz étudié peut difficilement être garantie. C'est pourquoi, aussi bien pour étudier un gaz ou un mélange de gaz différent du gaz compresseur, que pour étudier une certaine quantité du gaz compresseur spécialement purifiée avons-nous été conduit à envisager l'emploi du dispositif bi-gaz que nous allons décrire maintenant.

Dispositif bi-gaz

Ce dispositif — schématisé par la figure 2 — n'a été utilisé qu'au cours d'essais et n'a pas encore fourni de série de mesures homogène.

Le gaz à étudier est introduit dans la bombe par un tube T, le circuit d'admission étant commandé

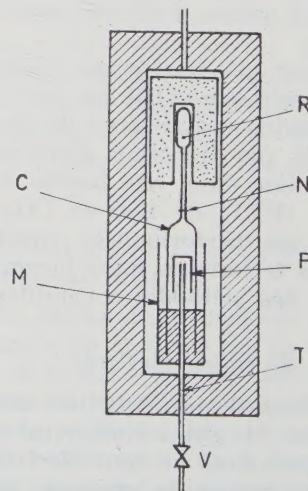


FIG. 2. — Schéma de principe du dispositif de la bombe « bi-gaz »

par le robinet V. Le tube T est coiffé, à l'intérieur de la bombe, par le capuchon de protection P. Le piézomètre est ici formé du réservoir R relié par un tube capillaire à la cloche C qui plonge dans la cuvette à mercure M et recouvre le capuchon P.

Quand on introduit le gaz à étudier par le tube T, le mercure en M isole ce gaz du gaz compresseur. Le niveau du mercure en M doit être maintenu sensiblement constant pendant toute la durée du remplissage. Quand la pression de remplissage choisie est atteinte, on ferme le robinet V et on augmente la pression du gaz compresseur. Le mercure s'élève alors dans la cloche C du piézomètre, pénètre dans le capuchon P en même temps qu'il continue à s'élever en C et dans le capillaire jusqu'au niveau de repérage N choisi, comme limitant le volume fixe offert au gaz dans le réservoir. On détermine alors la densité de remplissage et on opère comme décrit dans le cas du dispositif mono-gaz. Le volume du capuchon P est calculé de telle sorte qu'à la pression maxima d'expérience, le mercure ne puisse atteindre le sommet du tube T, et par suite, pénétrer à l'intérieur.

Le volume offert au gaz à étudier dans le piézomètre, au moment du remplissage, est très supérieur au volume constant qu'il occupera au cours des mesures. Ceci permet d'effectuer le remplissage à des pressions relativement basses (150 kg/cm^2 , par exemple) et d'opérer ainsi sur des gaz purifiés avec soin ou des mélanges dosés de gaz purs, comprimés depuis la pression atmosphérique à l'aide de compresseurs thermiques simples.

Ce dispositif de remplissage et de protection du tube T n'est pas nouveau. Il équipe les appareils de la méthode isotherme de l'Institut Van der Waals dans lesquels le fluide compresseur est de l'huile et non du gaz. Le problème du remplissage est alors très simplifié puisqu'un des deux fluides est très peu compressible. Dans notre appareil le gaz à étudier et le gaz compresseur ont des compressibilités du même ordre de grandeur et en cas de surpression supérieure à quelques centimètres de mercure dans le circuit d'admission du gaz à étudier, il y a projection de mercure dans la bombe. Le problème du remplissage est encore compliqué par le fait que les volumes offerts au gaz à étudier dans le piézomètre et au gaz compresseur dans la bombe sont très différents (dans le rapport de 1 à 30 par exemple).

On est donc conduit à admettre les deux gaz très lentement, à partir de réservoirs auxiliaires maintenus à pression égale, en contrôlant le niveau du mercure M par un système de contacts électriques. Ce procédé de remplissage est très lent; c'est pourquoi nous avons préféré utiliser un dispositif mono-gaz pour la période des mises au point techniques et des mesures préliminaires sur l'azote et l'argon.

3. — SCHÉMA DE PRINCIPE DE L'INSTALLATION

Les caractéristiques générales de l'installation propre à la salle d'étude des PVT seront dans

les prochaines étapes de notre programme ($1\,000\text{--}4\,000 \text{ kg/cm}^2$) et ($4\,000\text{--}7\,000 \text{ kg/cm}^2$) sensiblement les mêmes que celles de l'installation qui nous a servi dans notre travail jusqu'à $1\,000 \text{ kg/cm}^2$. Seul, le dimensionnement des lignes de pression et du matériel auxiliaire est différent, les principaux éléments de l'installation (comme la bombe par exemple) ayant été conçus pour la pression maxima d'utilisation de $10\,000 \text{ atm}$ environ.

Installation pour la pression maxima de $1\,000 \text{ kg/cm}^2$

La figure 3 donne le schéma de principe de cette installation qui nous a servi à mettre au point notre méthode et à faire les mesures sur l'azote relatées au chapitre IV. Le gaz compresseur est fourni à

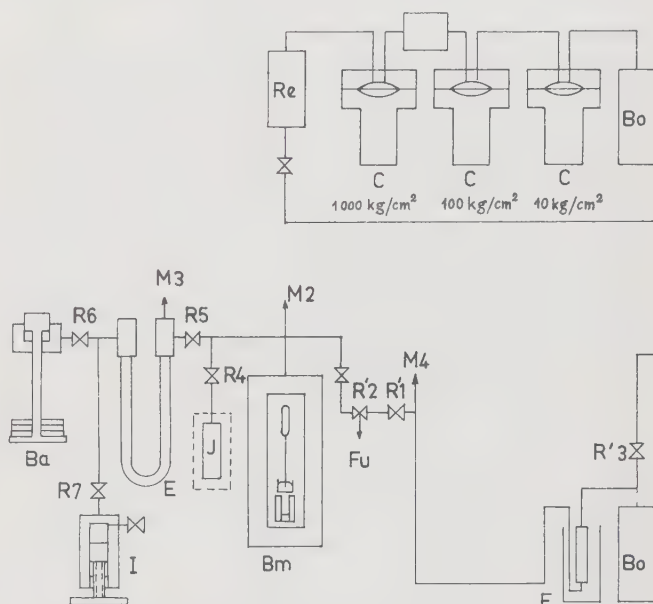


Fig. 3. — Schéma général de l'installation à $1\,000 \text{ kg/cm}^2$

Ba - balance	F - filtre à $1\,000 \text{ kg/cm}^2$
Bm - bombe monogaz	Fu - fuite
Bo - bouteille	I - injecteur
C - compresseur Corblin	J - jauge
E - échangeur	Re - réserve à $1\,000 \text{ kg/cm}^2$

l'installation, après stockage dans la réserve du poste central de compression, par un ensemble de trois compresseurs Corblin à membrane métallique, montés en série, délivrant un gaz propre comprimé à $1\,000 \text{ kg/cm}^2$. (Débit : 15 m^3 /heure de gaz détendu à 1 atm). Le gaz admis dans notre installation par le robinet R_3 passe dans un filtre à toile métallique serrée, refroidi à basse température (azote liquide par exemple). Ce filtre est destiné à arrêter les traces de vapeur d'eau contenues dans le gaz utilisé. Les robinets R_1 et R_2 (admission et fuite) sont les deux robinets principaux de manœuvre permettant de contrôler la pression du gaz compresseur. La pression dans la bombe est approximativement connue par le manomètre M_2 . Le robinet R_4 isole le circuit de la

jauge à manganine qui n'a été utilisée, comme nous le verrons plus loin, que dans un cas particulier jusqu'à 1 000 kg/cm². Le robinet R₅ commande le circuit de mesure de la pression à la balance, circuit comprenant un échangeur huile/gaz à mercure, un injecteur à vis alimentant le circuit d'huile de la balance et la balance elle-même. Le robinet R₆ permet d'isoler la balance pour les changements de cylindre de mesures. Le robinet R₇ permet de ne mettre en charge l'injecteur à vis que lorsqu'il est nécessaire, l'étanchéité de cette sorte d'appareil n'étant pas parfaite en général. Les manomètres M₃ et M₄ sont uniquement des appareils indicateurs. Les circuits de pression de notre installation peuvent être alimentés, après fermeture des robinets R'₃ par une bouteille de gaz comprimé à 150 kg/cm² sans passer par les circuits des compresseurs.

Installation pour la pression maxima d'utilisation de 7 000 kg/cm² (fig. 4)

Les compresseurs Corblin peuvent alimenter en gaz comprimé à 1 000 kg/cm² deux compresseurs à piston Burkhardt, montés en série, délivrant le premier une pression de gaz de 4 000 kg/cm², l'autre une pression de gaz de 7 000 kg/cm². Le gaz fourni par ces compresseurs n'est pas absolument propre. Malgré un dispositif déshuileur placé à la sortie des compresseurs, il reste dans le gaz des traces de l'huile de lubrification des pistons.

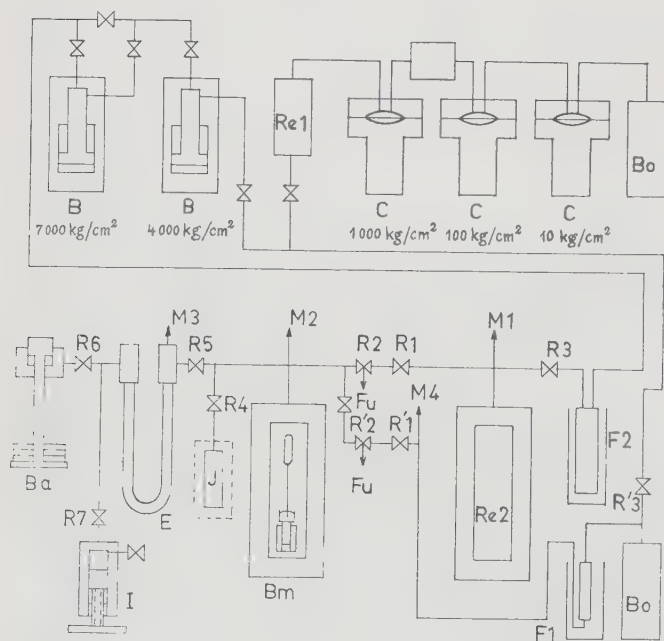


FIG. 4. — Schéma général de l'installation à 7 000 kg/cm²

- | | | | |
|----|-------------------------------------|------|--------------------------------------|
| B | - compresseurs Burkhardt | F2 | - filtre à 7 000 kg/cm ² |
| Ba | - balance | Fu | - fuites |
| Bm | - bombe monogaz | I | - injecteur |
| Bo | - bouteille | J | - jauge |
| C | - compresseurs Corblin | Re 1 | - réserve à 1 000 kg/cm ² |
| E | - échangeur | Re 2 | - réserve à 7 000 kg/cm ² |
| F1 | - filtre à 1 000 kg/cm ² | | |

Après passage dans un filtre refroidi à basse température, le gaz sera stocké dans une enceinte située dans notre salle, enceinte devant servir soit de réserve dans le cas présent, soit d'échangeur huile/gaz à mercure pour les études ultérieures dans le domaine de pression s'étendant de 7 000 à 10 000 kg/cm². Le schéma de principe du reste de l'installation est identique à celui décrit dans le cas de l'installation pour les pressions de 1 000 kg/cm² (les robinets R₁ et R₂ sont les robinets de réglage de la pression du gaz compresseur). La jauge à manganine sera alors utilisée en permanence comme appareil indicateur.

Cette installation — dont les divers éléments ont été soumis séparément à des essais satisfaisants — sera mise en service dans les mois qui suivent, après la fin des travaux entrepris pour assurer la sécurité des opérateurs.

4. — LA BOMBE DE MESURES. L'ÉCHANGEUR

On désigne généralement, en souvenir semble-t-il des enceintes de mesures calorimétriques ou balistiques, par le terme « bombes » les enceintes à l'intérieur desquelles on étudie un phénomène sous pression. Dans notre installation le terme « bombe » est réservé à l'enceinte contenant l'appareillage destiné à la mesure même des (PVT), décrit dans les pages suivantes.

La bombe et l'échangeur principal (ou réserve à 7 000 kg/cm²) constituent les deux éléments les plus importants de l'installation. Ils ont été étudiés avec la collaboration de R. Epain, ingénieur au Laboratoire. Les corps de ces enceintes ont été fabriqués, traités et usinés aux Aciéries de Firminy et aux Aciéries Jacob-Holtzer.

L'homogénéité des corps de ces deux appareils a été vérifiée par sondage aux ultra-sons, par les soins de l'Institut de Recherche de la Sidérurgie, à qui nous tenons à adresser nos remerciements. Ces sondages n'ont révélé aucun défaut.

Les épreuves de résistance des enceintes ont été effectuées au Laboratoire jusqu'à 10 000 kg/cm² environ, à l'aide notre générateur pour autofrettage. Nous n'avons relevé aucune déformation anormale.

Fermeture des enceintes (bombe et échangeur)

Elle est assurée par des bouchons dans lesquels passent les circuits d'admission de gaz et les circuits électriques, et par des pièces de serrage identiques pour les deux enceintes, filetées au pas de 16 mm, avec un profil du type « Artillerie ».

Les joints

Les joints de fermeture de la bombe et de l'échangeur sont auto-serreurs, du type « T » dans lequel le taux d'auto-serrage est le rapport des sections $\frac{S}{S-s}$ (fig. 5). Il est nécessaire que les faces des joints et des presse-joints soient bien au contact au

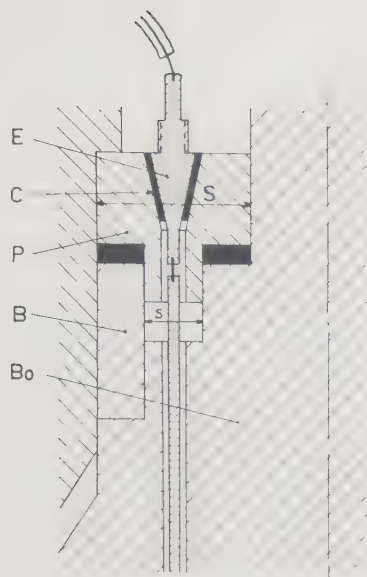


Fig. 5. — Schéma de principe du dispositif de joints de fermeture de la bombe. Les électrodes étanches sont montées dans le presse-joint

B - bague
Bo - bouchon
C - chemise isolante conique
E - électrode conique
P - presse-joint porte électrode.

moment du presserrage, pour que la pression exercée dans le joint soit toujours supérieure à la pression dans la bombe. On pratique souvent dans la jambe du T des petits trous permettant le fluage, d'un côté à l'autre de la jambe, du joint dans un sens convenable pour un équilibrage des pressions entre les deux rondelles du joint. Ceci est bien souvent préférable, mais n'est pas indispensable. Les presse-joints en T de notre bombe ne présentent pas ces trous et l'étanchéité en est excellente, assurée depuis plus de trois années par les mêmes joints de berganite, matériau il est vrai peu apte à fluer.

Dispositif de remplissage

La figure 6 représente le montage de la bobine électromagnétique et de la cuvette à mercure du dispositif monogaz utilisé. La bobine fonctionne sous 2 volts pour une cuvette à mercure correspondant à un piézomètre ne comportant pas de réservoir de pré-compression. Sa tension maxima de marche continue est de 6 volts. La traction exercée alors est de 800 grammes après plusieurs heures de fonctionnement à l'air libre (sous pression, le refroidissement est meilleur). Ceci peut permettre l'utilisation éventuelle de cuvettes contenant une plus grande quantité de mercure, destinées à alimenter des piézomètres à réservoir de pré-compression important. La course normale du noyau plongeur est de 8 mm.

5. — LE FOUR

Notre choix s'est porté sur un type de four à enroulement classique, de résistance assez élevée,

l'intensité admissible étant limitée par le nombre et les dimensions des électrodes étanches.

Le four principal, par exemple, est constitué, pour les travaux jusqu'à 1 000° C, par un enroulement de RNC Superimphy de 20 ohms sur tube d'alumine frittée, maintenu en place par un ciment réfractaire à base d'alumine. Il importe que ce ciment soit de très bonne qualité. Nous avons eu divers incidents dus, semble-t-il, à une réaction des liants du ciment, avec le nickel et principalement le chrome de l'enroulement. Il en est alors résulté de véritables courts-circuits à travers le ciment, provoquant sa fusion et même celle du support en alumine frittée.

Dispositif intérieur

Pour les mesures effectuées jusqu'à 1 000° C le réservoir du piézomètre est soigneusement ajusté dans un bloc de nickel, percé d'un trou borgne, destiné d'une part à uniformiser la température autour du réservoir, d'autre part à empêcher les courants de

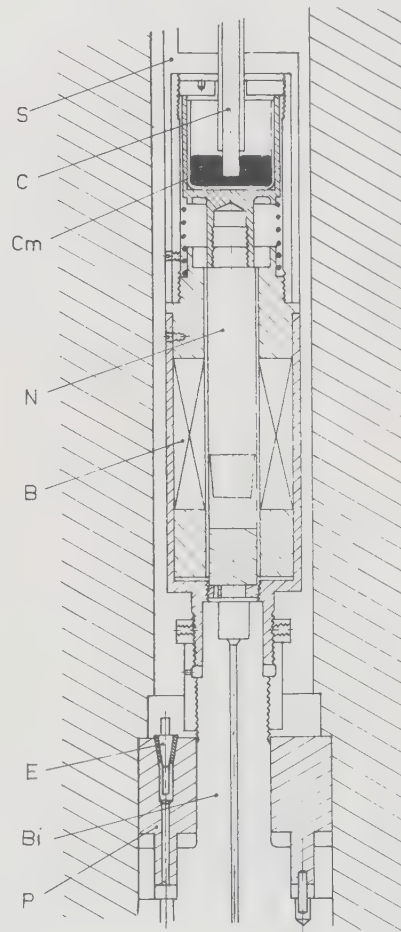


Fig. 6. — Partie inférieure de l'appareillage intérieur monté sur le bouchon inférieur de la bombe

B - bobine
Bi - bouchon inférieur
C - capillaire
Cm - cuvette à mercure
E - électrode
N - noyau plongeur
P - presse-joint
S - support du four

convection autour de ce réservoir. La température est mesurée en trois points situés juste au-dessus et en-dessous du réservoir, et également au milieu de celui-ci, par trois thermocouples montés dans des rainures fraisées dans la masse du bloc de nickel, les soudures de ces thermocouples extérieures au réservoir et intérieures au bloc ne touchant ni l'un, ni l'autre.

Uniformité de la température

Lorsque le four principal est seul sous tension, on constate un fort gradient de température vertical. Les températures mesurées par les trois thermocouples 1, 2, 3, numérotés à partir du bas sont, par exemple, pour une certaine puissance fournie au four et une pression de 1 000 kg/cm² : $t_1 = 781,7^\circ \text{C}$; $t_2 = 817,4^\circ \text{C}$; $t_3 = 841,1^\circ \text{C}$. Ce gradient peut être d'abord expliqué par le fait que les seules pertes par conduction thermique « solide » s'effectuent vers le bas du four, par les supports du four, les fils et tubes de protection des thermocouples, le tube capillaire du piézomètre. Il trouve sans doute sa principale explication dans les courants de convection très importants constatés dans les dispositifs à chauffage interne du Laboratoire et signalés également par des expérimentateurs étrangers.

On remédie de façon correcte à ce gradient en introduisant à l'intérieur dans la région inférieure du four principal, un enroulement compensateur dont le réfractaire supporte le bloc de nickel (fig. 7). Une partie du chauffage de ce bloc est donc assurée par conduction directe solide. Ce dispositif nous a donné des résultats satisfaisants. A titre d'exemple, nous obtenons ainsi, toujours sous 1 000 kg/cm² d'azote : $t_1 = 976,2^\circ \text{C}$; $t_2 = 975,7^\circ \text{C}$; $t_3 = 976,2^\circ \text{C}$, en ajus-

tant la puissance du four de compensation de telle sorte que $t_1 = t_3$. Cet ajustement a toujours été facilement réalisable jusqu'à 1 000° C et jusqu'à 1 000 kg/cm².

Isolement du four

Nous avons effectué de nombreux essais afin de déterminer un type d'isolement correct. Des résultats satisfaisants ont été obtenus par l'utilisation d'un ensemble d'écrans en feuille mince de nickel, dont les intervalles sont remplis d'une poudre réfractaire destinée à couper les courants de convection, très importants entre les écrans. En fait, les mesures relatées au chapitre IV ont été effectuées avec un four ne comportant qu'un écran de nickel et l'enveloppe extérieure du four en acier inoxydable. La granulométrie de la poudre était choisie de telle sorte qu'elle ne puisse « voler » dans la bombe au cours de décompressions trop rapides (ce qui pourrait entraîner un grippage des bouchons et la mise hors service définitive de la bombe).

Ce type de four qui n'est théoriquement pas le plus rationnel, nous a cependant permis d'atteindre des températures élevées avec une puissance toujours raisonnable sans que la sensibilité des performances aux variations de pression soit trop importante.

Puissance d'alimentation du four

La figure 8 représente, dans le cas où seul le four principal est sous tension, les courbes (températures/puissances) relatives à diverses pressions et à la valeur de la température t_2 au thermocouple milieu.

Les figures 9 et 10 permettent de constater que, pour obtenir une bonne compensation, la puissance

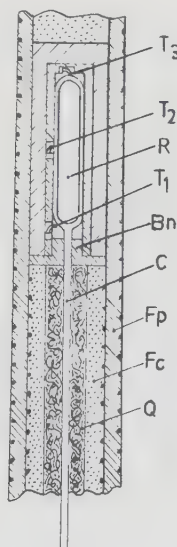


FIG. 7. — Schéma partiel du four (partie centrale)

C - capillaire
Fc - four de compensation
Fp - four principal
Q - laine de quartz
R - réservoir
T1, T2, T3 - thermocouples

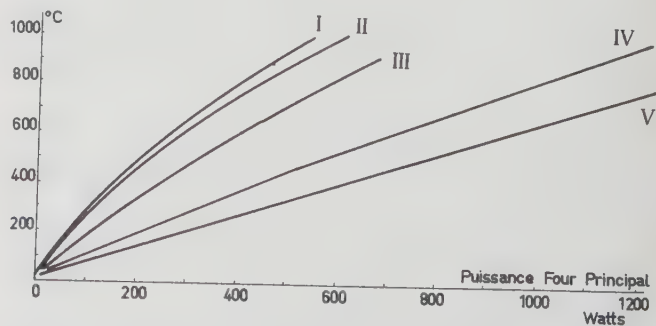


FIG. 8. — Puissance à fournir au four principal fonctionnant sans four de compensation en atmosphère d'azote

I - pression atmosphérique
II - 49 kg/cm²
III - 126 kg/cm²
IV - 450 kg/cm²
V - 1 000 kg/cm²

« secondaire » est, à 1 000 kg/cm², sensiblement proportionnelle à la puissance du four principal et que, pour porter le couple T₂ à la même température, il faut, quand il y a compensation, la même puissance totale (secondaire + principale) que lorsqu'il n'y a pas compensation (four principal seul). Ceci est

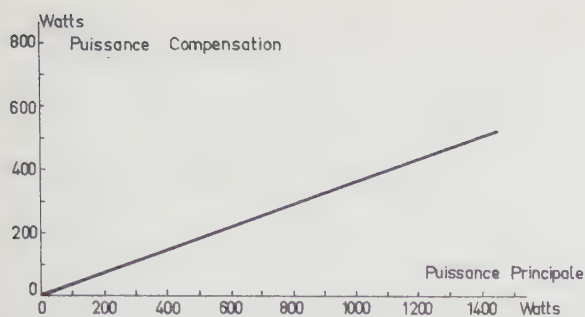


Fig. 9. — Relations entre les puissances des fours principal et de compensation à 1 000 kg/cm²

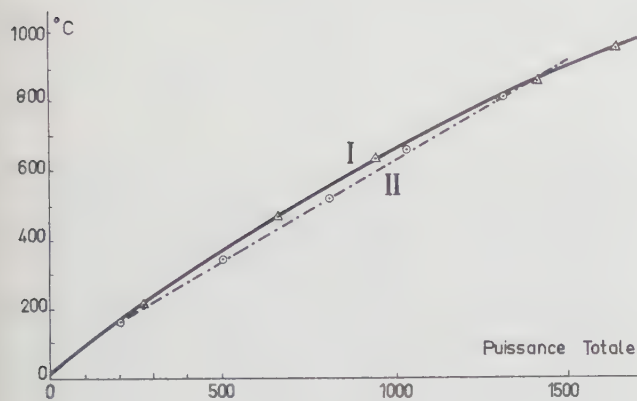


Fig. 10. — Puissance totale à fournir à 1 000 kg/cm²
I. - sans compensation
II. - avec compensation

encore vrai aux pressions de 450 kg/cm² et de 126 kg/cm².

Pour porter le couple T_2 à 1 000° C, en atmosphère d'azote, il faut environ, pour une pression de 1 000 kg/cm² : 1 650 watts; pour une pression de 450 kg/cm² : 1 300 watts; pour une pression de 126 kg/cm² : 900 watts, et pour une pression de 46 kg/cm² : 700 watts.

La courbe 11 représente la relation (température/puissance) à 126 kg/cm² entre les points obtenus avec remplissage d'azote et d'argon.

La puissance de chauffage a été fournie par un régulateur Philips de 2 kVA pour tous les essais et mesures effectués à ce jour. Pour les mesures à venir, nous avons prévu une alimentation à plus forte puissance, combinée avec un dispositif assurant : 1° une mise en tension automatique et progressive du four principal jusqu'à une valeur fixée à l'avance de la température du réservoir; 2° la commande automatique de la puissance de compensation par les f.e.m. amplifiées aux bornes des thermocouples T_1 et T_3 . Ces perfectionnements doivent rendre les mesures plus rapides et plus sûres, l'opérateur n'ayant plus à contrôler les températures et régler les diverses puissances et pouvant ainsi, durant les périodes transitoires, se consacrer uniquement au réglage de la pression.

Les courants de convection

Certains auteurs ont attribué la chute de température constatée quand la pression croît à puissance fixe, à une augmentation de la conductibilité thermique du gaz compresseur. Les mesures effectuées au Laboratoire par P. Johannin [11] montrent que la conductibilité thermique varie peu avec la pression, principalement aux températures élevées. Ceci est en accord — dans la zone commune de mesures avec les résultats de Stoliarov, Ipatiev et Theodorovitch [12].

Verechtaguine et Kalachnikov [13] ont publié en 1955 une étude du problème du chauffage interne, dans le cas d'une bombe horizontale et dans le cas d'une bombe verticale. Dans ce dernier cas, ils signalent également un fort gradient de température en atmosphère d'azote ou d'argon comprimé, moins marqué en atmosphère d'hydrogène. Ils signalent principalement l'existence de sérieuses oscillations de la température dans le four qu'ils attribuent, au cours d'une étude théorique du problème, à l'existence de courants de convection en régime tourbillonnaire.

Nous avons mis, dans notre installation, ces phénomènes de convection en évidence depuis longtemps : ils étaient particulièrement importants dans nos premiers fours. La convection se produisait dans le four et autour du four mais n'affectait pas la zone « utile » de celui-ci. La température du réservoir restait toujours stable (les fluctuations, très lentes d'ailleurs, étant de l'ordre de quelques 0,1 μ V à 1 000° C sous 1 000 kg/cm²). Le four est entièrement entouré de zones nettement plus froides et l'orifice d'admission du gaz (froid) et de détente dans la bombe se trouvait situé au-dessus du four. Tout ceci favorise évidemment la formation de mouvements de convection qui, dans le cas des premiers fours, étaient très irréguliers.

Le gaz sortant du four se refroidissait au contact des parois. La température « moyenne » du gaz compresseur enfermé dans la bombe était donc variable et, par suite, on observait des variations irrégulières de la pression.

Ces variations se traduisaient en fait par des variations importantes du niveau du sommet de la colonne de mercure dans le capillaire, alors que, d'une part, la température mesurée (dans le bloc de nickel rappelons-le) était très stable, alors que, d'autre part, les mesures de pression effectuées à la balance ne reflétaient aucune variation importante de la pression. Nous avons alors installé une jauge à manganine dont la réponse est beaucoup plus rapide que celle de la balance de pression, instrument d'une grande inertie, jauge qui nous a permis alors d'enregistrer ces variations rapides de pression, que la balance intégrait en quelque sorte, synchronisées (avec un léger décalage dû à la longueur de la ligne de pression reliant la jauge à la bombe) avec les variations du niveau du mercure dans le tube capillaire.

Ceci nous a permis de contrôler l'efficacité des modifications apportées au four. A l'heure actuelle, nous n'observons plus de tels phénomènes, même avec des capillaires de diamètre intérieur aussi faible que 0,2 mm. Ceci ne veut pas dire que nous avons réussi à supprimer la convection qui reste, pensons-nous, la grande responsable des pertes calorifiques sous pression, mais simplement que nous avons régularisé les mouvements du gaz et autour du four.

Il est certain que la grandeur de l'intervalle existant entre la paroi extérieure du four et la paroi de la bombe joue un très grand rôle dans la nature du régime de convections qui s'établit dans la bombe. Cet intervalle doit être réduit au maximum. Il dépend en réalité des caractéristiques mécaniques des vérins pneumatiques assurant l'introduction dans la bombe du bouchon inférieur portant l'ensemble de l'appareillage intérieur et facilitant le serrage de la pièce filetée inférieure. Ceci est un exemple de la très grande importance prise par la résolution satisfaisante de problèmes en apparence secondaires, dans les techniques du chauffage interne.

6. — LES PIÉZOMÈTRES

Les premiers essais effectués avec la bombe auxiliaire basculante ont été effectués avec des piézomètres en verre pyrex. Toutes les mesures effectuées jusqu'à 1 000° C relatées au chapitre IV ont été faites à l'aide de piézomètres en silice fondue transparente fabriqués au Laboratoire. Pour travailler aux températures supérieures à 1 000° C nous pensons utiliser des piézomètres en oxydes réfractaires (isolants électriques) dans lesquels le repérage du niveau de mercure pourra être assuré avec le même dispositif que dans le cas de piézomètres en silice, dispositif décrit dans le chapitre suivant. Nous sommes très reconnaissant au Docteur Scott, du National Physical Laboratory de Teddington et aux Etablissements Desmarquest et Degussa des efforts qu'ils ont déployés pour obtenir des piézomètres en alumine frittée étanches.

7. — LE PROBLÈME DES ÉLECTRODES ÉTANCHES

Les dispositifs de mesures utilisant un mode de chauffage interne exigent un nombre relativement important d'électrodes étanches pour les divers circuits électriques. Dans notre cas, nous avons par exemple des circuits de chauffage, de thermocouples, de bobine, les circuits du dispositif de repérage du niveau de la colonne de mercure dans le tube capillaire du piézomètre (courant à 455 kHz). Cette question a fait l'objet d'études poussées au Laboratoire. F. Lazzarre [14] et P. Johannin [15] ont, au Laboratoire, proposé des solutions très différentes. Le premier a réalisé un véritable masticage, au moyen de résine araldite polymérisée à chaud, de fils fins passant en faisceau dans un trou du bouchon. De tels passages supportent facilement des pressions de

4 000 atm et sont particulièrement adaptés aux dispositifs à contacts multiples, mais non à nos besoins. P. Johannin a mis au point des électrodes du type cône/cône avec chemise isolante en alumine frittée, qui ont donné de bons résultats et sont particulièrement indiquées pour des pressions élevées. Leur montage est délicat.

Parallèlement à ces essais, nous avons pour notre part mis au point des électrodes parfaitement étanches, robustes, facilement usinables et changeables, destinées à être employées sous des pressions modérées de quelques milliers de kg/cm². Nous avons étudié [16], avec la collaboration de F. Lazzarre, la tenue de diverses électrodes cône/cône, avec chemise isolante en matériau plastique ne nécessitant pas un rodage fin. Nous avons ainsi essayé des chemises d'ivoirine, de teflon, de cibanite, d'araldite. Pendant chaque essai d'une durée totale de 500 heures, l'électrode essayée était de temps à autre soumise à des compressions et des décompressions très brutales. Le teflon s'est révélé, comme il fallait s'y attendre, trop « fluant ». Les autres matériaux ont donné des résultats satisfaisants, sensiblement identiques. Pour une épaisseur de chemise isolante de 0,2 à 0,3 mm, l'isolement des électrodes était après le traitement décrit ci-dessus supérieur à 10¹⁰ ohms (limite de l'appareil de mesure), tant en courant continu qu'alternatif 50 Hz, et ceci aussi bien à pression atmosphérique que sous 1 000 kg/cm² de pression. L'étanchéité obtenue était très satisfaisante.

Le porte-électrodes de notre bombe de mesures est équipé de douze électrodes de ce type, montées avec des chemises isolantes en araldite usinées dans la masse, au tour. Leur diamètre à la base est de 5 mm, la pente au rayon de 13 %, l'épaisseur de chemise de 0,2 mm. Les électrodes sont montées après un très léger rodage, sans interposition d'aucun vernis. Disons à titre indicatif que — sauf une chemise détériorée accidentellement — nous n'avons changé aucune électrode depuis trois ans, ce qui correspond à plusieurs milliers d'heures d'utilisation sous pression et un grand nombre de compressions et de décompressions.

Le montage à sec, sans rodage fin, et leur robustesse sont un avantage des chemises plastiques. Elles ont l'inconvénient, en particulier pour les circuits Haute Fréquence, d'être trop souples, trop compressibles, ce qui entraîne à la mise sous pression, non une détérioration de l'isolement mais une variation de la capacité entre masse et électrode. A ce point de vue, des chemises en matériau dur, comme l'alumine frittée par exemple, sont certainement préférables.

Presse-joint. Porte-électrodes

Nous avons adopté une disposition particulière des électrodes en les répartissant en couronne dans le presse-joint en T inférieur (fig. 11 et 14). Ce dispositif affaiblit évidemment la résistance de la jambe du T aux pressions très élevées. Il nous a été imposé

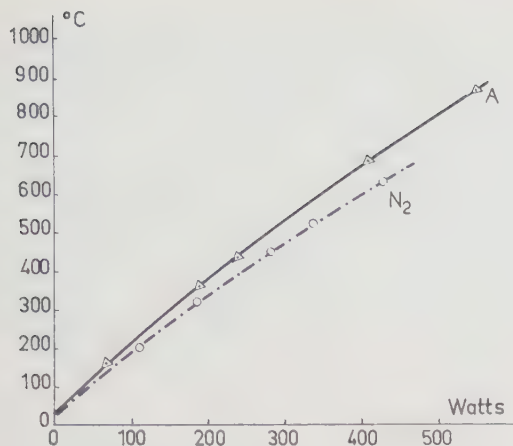


FIG. 11. — Puissance à fournir à 126 kg/cm²
I. - avec remplissage d'azote
II. - avec remplissage d'argon

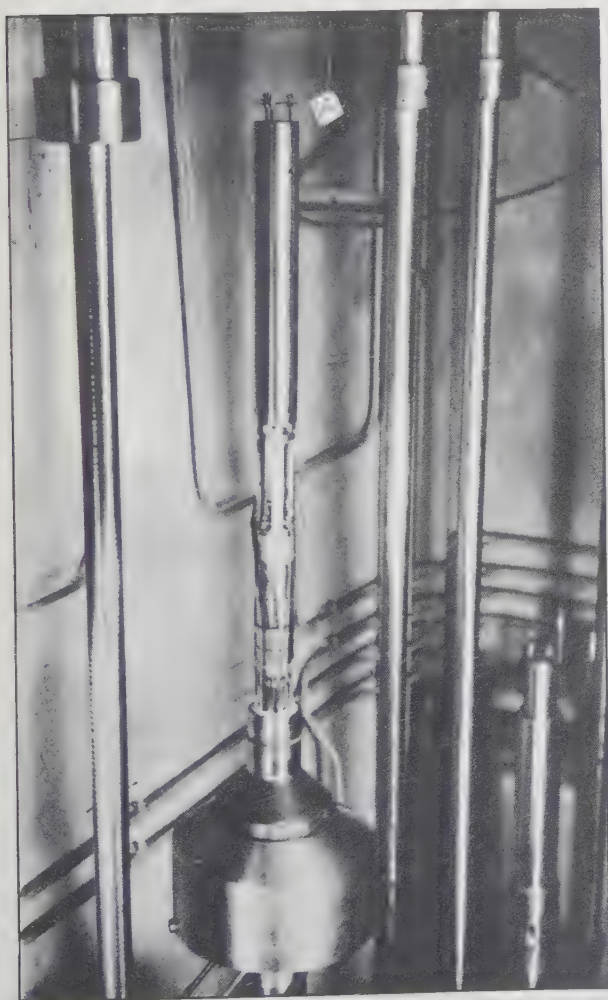


FIG. 13. — Appareillage intérieur monté sur le bouchon inférieur de la bombe. Celui-ci est porté par les vérins pneumatiques permettant l'introduction de l'ensemble du bouchon et de l'appareillage dans la bombe.

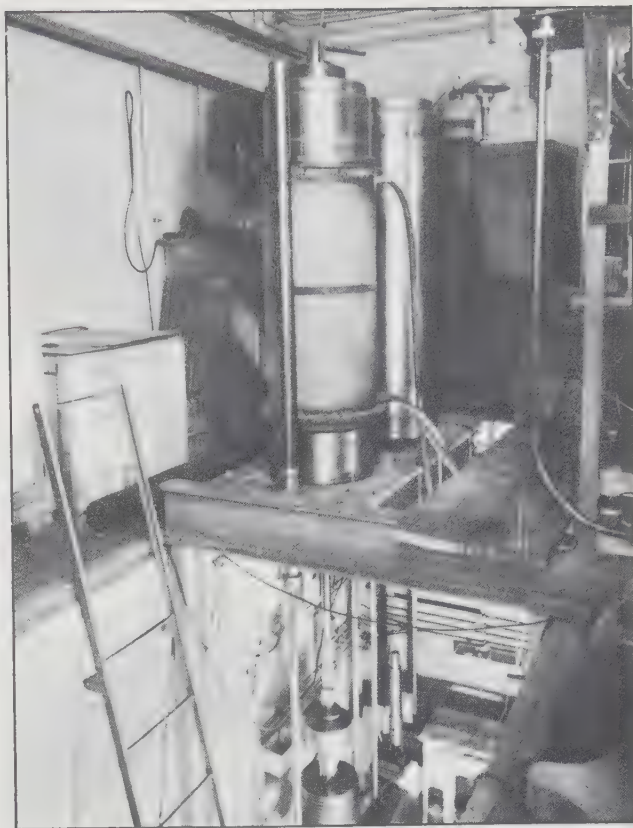


FIG. 12. — Vue générale de l'installation



FIG. 14. — Presse-joint et électrodes étanches

par des considérations d'encombrement. Nous avons pu ainsi faire passer tous les circuits électriques par le bouchon inférieur de la bombe, ce qui nous a permis d'introduire dans la bombe à l'aide d'un ensemble de vérins pneumatiques, tout l'appareillage intérieur monté sur le bouchon inférieur, sans avoir de connexions à faire à l'intérieur de la bombe.

III. — LES TECHNIQUES DE MESURES UTILISEES

La méthode expérimentale de détermination des PVT que nous avons choisie exige la mesure précise de la température et de la pression du gaz quand celui-ci occupe un volume donné, c'est-à-dire en fait à certaines corrections près, quand le sommet de la colonne de mercure s'élevant dans le capillaire passe en un niveau choisi.

1. — REPÉRAGE DU NIVEAU DE MERCURE

Les premiers piézomètres utilisés jusqu'à 400° C étaient fabriqués en verre pyrex et nous avons essayé de repérer le niveau de mercure par la méthode classique des contacts métalliques scellés dans la paroi du capillaire. En fait, il n'y a pas d'accord possible entre la compressibilité du pyrex et celle des métaux appareillables au pyrex quant à leur dilatation thermique (voir [16], par exemple). Ces essais ont été abandonnés, puisque, de toute façon, cette technique n'était pas applicable à des piézomètres en silice fondue transparente ou en alumine frittée.

Repérage par mesure d'une variation de capacité

On trouve dans la littérature la description de divers appareils indiquant avec une grande précision le niveau d'une colonne de mercure dans un tube capillaire. Ces appareils sont le plus souvent basés sur la mesure de la variation de capacité entre la colonne de mercure et une armature extérieure au tube capillaire. Leurs indications sont très progressives, mais leur emploi est incertain dans notre cas. En effet, la variation de capacité à mesurer est faible (de l'ordre du pF) et la capacité des cables de liaison sous pression, et, en particulier, des électrodes étanches par rapport à la masse, est notablement variable avec la pression, cette variation étant souvent supérieure à celle que l'on désire mesurer. Il faut alors procéder à des rééquilibrages de l'appareil au moment des variations de pression, ce qui est inacceptable pour nous.

Suivant une suggestion de P. Johannin, nous avons placé lors de la construction du piézomètre, dans le capillaire, un fil métallique très fin introduit par le réservoir. L'extrémité inférieure de ce fil limitait le niveau du repérage. Le capillaire était entouré au niveau du fil d'une armature métallique.

Quand le mercure touchait le fil, il y avait une brusque variation de la capacité, détectable même quand il existait un certain déséquilibre des circuits, à l'aide d'un conductancemètre Boonton. Ce dispositif nous a permis de faire diverses mesures, mais présentait plusieurs inconvénients : a) Il restait parfois des gouttes de mercure coïncées entre le fil et la paroi du capillaire; b) Le fil perturbait la répartition des températures dans le capillaire; c) les indications du dispositif, très nettes à température élevée, l'étaient beaucoup moins à température ambiante, ce qui compliquait beaucoup la détermination de la densité de remplissage.

Dispositif de repérage adopté

Nous avons alors mis au point, avec, pour la partie électronique, la collaboration de B. Galperin, ingénieur radioélectricien au Laboratoire, un dispositif de repérage [17] qui nous a donné toute satisfaction (fig. 15). Le mercure, contenu dans une

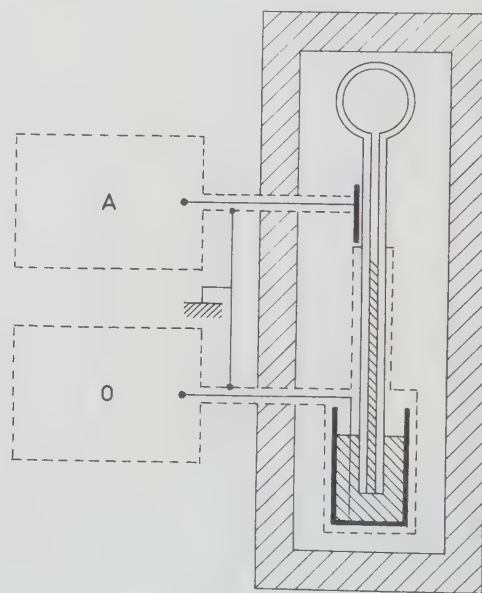


Fig. 15. — Schéma de principe du dispositif de repérage du sommet de la colonne de mercure dans le piézomètre
A - amplificateur récepteur — O - oscillateur

cuvette en verre, est porté à un potentiel alternatif appliqué par un générateur de 455 kHz. La paroi extérieure du capillaire est, dans la région extérieure à la cuvette de mercure, recouverte d'un dépôt métallique formant blindage à la masse, jusqu'au point du capillaire choisi comme point de repérage. A environ 1 mm au-dessus de ce blindage, un deuxième dépôt métallique sur la paroi extérieure du piézomètre sert d'électrode réceptrice. Lorsque le mercure s'élève dans le capillaire émerge du blindage, un signal est perçu par cette électrode réceptrice et transmis à un amplificateur, puis à la sortie de celui-ci, est lu sur un micro-ampèremètre.

La colonne de mercure est donc reliée à un générateur dont la stabilité a été particulièrement étudiée, composé d'un étage oscillateur, d'une séparatrice et d'une cathodyne de sortie. Ce générateur délivre une tension de 3 volts à 455 kHz, aux bornes d'une impédance de 1 000 ohms. Le récepteur est constitué d'un amplificateur sélectif à deux étages, accordé sur 455 kHz, d'une détectrice et d'un indicateur de sortie (microampèremètre de 100 μA). Le gain du récepteur est de 40 000 environ et sa bande passante permet d'admettre une légère dérive éventuelle de la fréquence du générateur.

Les caractéristiques de l'appareillage électronique et la géométrie des électrodes (blindage et électrode réceptrice) ont été déterminées afin d'obtenir une courbe de réponse conforme à celle reproduite par la figure 16. Le zéro de la graduation en millimètres

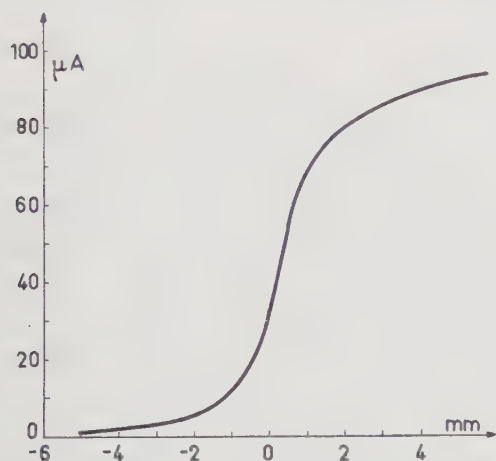


Fig. 16. — Courbe de réponse du dispositif de repérage

correspond à l'extrémité du blindage. On voit sur cette figure que la variation du niveau du mercure au voisinage immédiat de la zone comprise entre la sortie du blindage et le bas de l'électrode réceptrice, entraîne une variation très rapide du courant de sortie, sensiblement proportionnelle au déplacement de la colonne. La pente de la courbe de réponse est dans cette zone de l'ordre de 40 à 50 μA pour 1 mm, suivant les capillaires.

Nous avons d'abord essayé ce dispositif à pression atmosphérique, afin de déterminer les variations du courant de sortie quand on introduit en parallèle sur la colonne émettrice des capacités de valeurs très supérieures aux variations de capacités parasites dues aux variations de la pression et quand on fait varier la constante diélectrique du milieu dans lequel se trouve le capillaire. Pour l'ensemble de ces essais, l'incertitude du repérage a été de 0,2 mm au maximum, alors que, dans un milieu et des conditions donnés, la reproductibilité des mesures était de l'ordre de 0,05 mm (limite de précision des mesures possibles).

Nous avons pu vérifier que les caractéristiques de la courbe de réponse étaient pratiquement insensibles aux variations de la pression (ainsi que les essais effectués à pression atmosphérique le laissent prévoir), au cours d'essais à température constante menés jusqu'à 1 000 kg/cm², en étudiant la compressibilité de l'azote. Le déplacement de la colonne de mercure dans le tube capillaire calibré du piézomètre était calculé à partir des tables de compressibilité de la littérature.

La forme de la courbe de repérage est la même quels que soient le diamètre intérieur du capillaire et le rapport des diamètres extérieur et intérieur. (Les essais ont été effectués avec des capillaires dont le diamètre intérieur avait une valeur comprise entre 0,06 mm et 0,5 mm, pour un diamètre extérieur de 4 mm). Seule la valeur de la pente de la zone sensiblement linéaire de la courbe dépend légèrement du capillaire. Si on désire faire des interpolations précises dans cette zone de grande sensibilité, entre diverses lectures, il faut donc étalonner chaque capillaire. Mais si on désire seulement effectuer un repérage en un point du capillaire correspondant approximativement au milieu de la zone sensiblement linéaire, cela est inutile.

Notons que, pour un capillaire de 0,2 mm de diamètre intérieur, un déplacement de 1 mm du sommet de la colonne de mercure dans le capillaire correspond à une variation du volume offert au gaz de 0,03 mm³, soit environ 1/25 000 du volume pour un réservoir de 800 mm³ environ. Si ce déplacement s'effectue dans la zone de grande sensibilité du capillaire, rappelons qu'il se traduit par une variation de 50 μA du courant de sortie.

Ce dispositif ne comprend ni tarage, ni réglage délicat. On contrôle simplement à titre de vérification des circuits électroniques, avant chaque série de mesures, les indications de l'appareil de lecture quand on branche sur l'appareillage électronique une sonde fixe de référence. On peut, si besoin est, retoucher légèrement la tension de sortie du générateur, mais ceci est, en vérité, très rarement nécessaire.

Ce dispositif a de plus le mérite d'indiquer à chaque instant sans ambiguïté la position du niveau du sommet de la colonne de mercure par rapport au niveau de repérage choisi. Très sensible dans la zone de variation sensiblement linéaire, il permet de suivre facilement les variations du niveau de mercure dans une zone comprise entre -5 mm et +5 mm de part et d'autre du bord supérieur du blindage. Il permet une grande facilité de travail.

La figure 17 donne le schéma électrique de l'appareil.

2. — DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ

A) Détermination de la densité de remplissage

Il n'est pas possible que ce soit avec le dispositif de remplissage « mono-gaz » ou avec le dispositif « bi-gaz », de connaître la masse de gaz enfermée

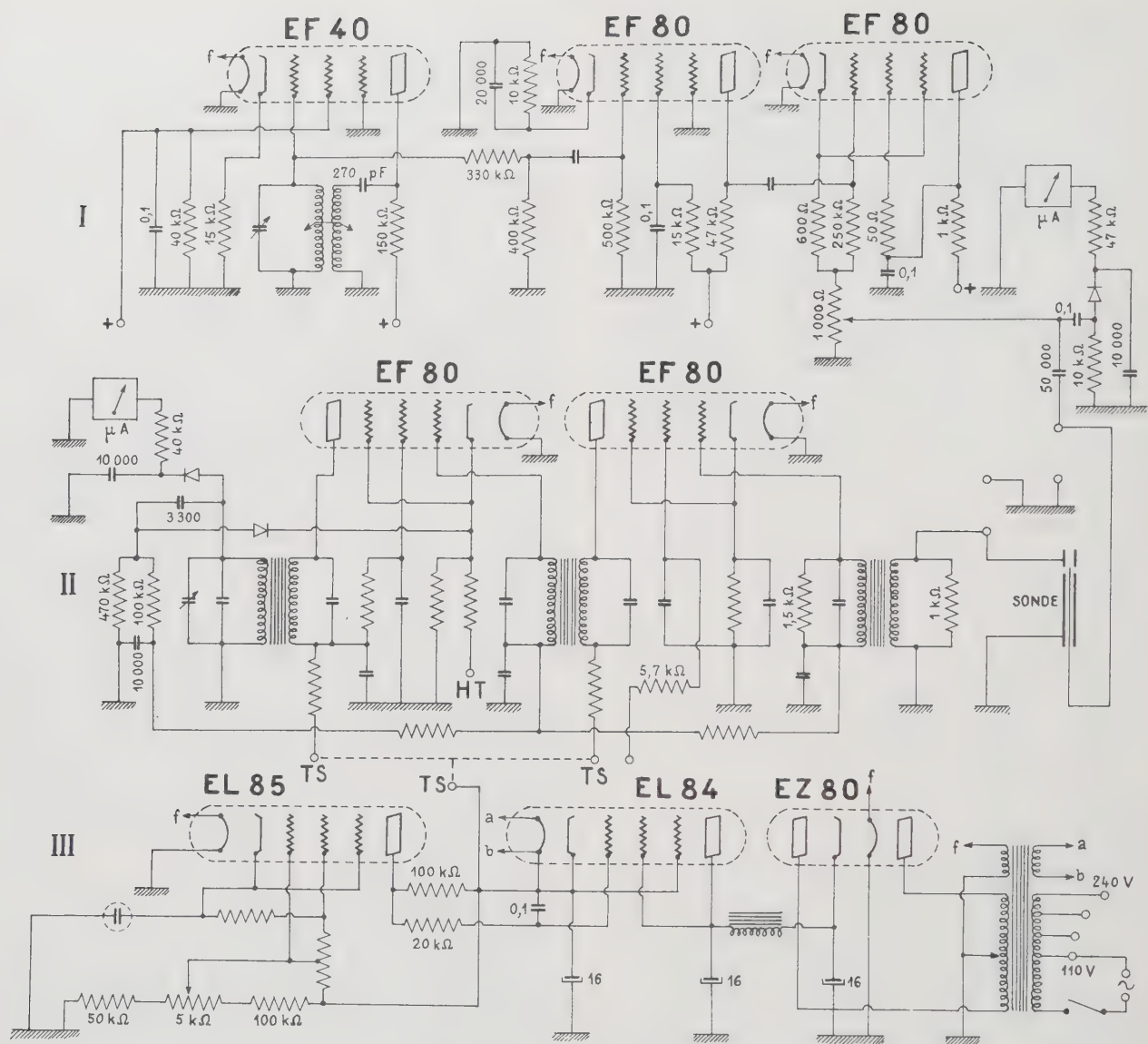


FIG. 17. — Schéma électrique du dispositif de repérage
I. - oscillateur — II. - amplificateur — III. - alimentation stabilisée

dans le piézomètre. Il faut donc opérer le remplissage à une température et une pression pour lesquelles le réseau de courbes (PVT) est déjà connu avec assez de précision par la littérature ou des mesures antérieures à basse pression. Pour les gaz les plus utilisés, la tabulation à température voisine de 20° C et aux pressions inférieures à 200 atm., par exemple, est en général très serrée.

En ce qui concerne les mesures effectuées sur l'azote et relatées au chapitre IV, nous avons choisi comme données de base, la table expérimentale de la thèse de Wouters [3], physicien de l'Institut Van der Waals, d'Amsterdam. Les densités de base de nos séries de mesures ont été déterminées par interpolation.

B) Mesure du volume du réservoir et du capillaire

Si la totalité du gaz dans le piézomètre était toujours à la même température à toutes les températures, il serait inutile de connaître exactement les volumes du réservoir et du capillaire. En fait, ainsi qu'il a déjà été dit, la température du gaz varie dans le capillaire, de la température du gaz dans le réservoir à celle du mercure, voisine de la température de l'eau de refroidissement de la bombe. La densité du gaz varie donc dans le capillaire et pour faire les corrections correspondantes (ainsi que les corrections de compressibilité et de dilatation), il faut connaître le volume des diverses parties du piézomètre. Ces volumes sont déterminés par pesée, après remplissage avec du mercure à température connue. La

précision des pesées correspond à une erreur inférieure à 0,1 mm³ pour les volumes. Pour les piézomètres ayant servi aux séries de mesures G₅ à G₁₄, relatées au chapitre IV, les volumes étaient les suivants :

Séries :

- G₅ réservoir 797,0 mm³; capillaire: 3,8 mm³
- G₆ à G₁₄ réservoir 889,6 mm³; capillaire: 2,9 mm³

C) Variations de la densité au cours des mesures

Au cours des séries de mesures, la densité du gaz se trouvant dans le réservoir à la température mesurée varie pour deux raisons. D'une part, le réservoir (et le capillaire) changent de volume quand leur température et la pression régnant dans la bombe varient. D'autre part, il existe une augmentation relative de la densité du gaz dans le tube capillaire, donc une diminution de la densité du gaz dans le réservoir.

a) Il n'a pas été fait à ce jour d'étude systématique des dilatations thermiques sous pression, ou des compressibilités à température élevée, sur les matériaux et dans les domaines de pression et de température nous intéressant. Les renseignements que nous pouvions posséder étant très fragmentaires, nous avons préféré utiliser les données de dilatation valables à pression atmosphérique et les données de compressibilité valables à des températures voisines de la température ambiante, en admettant que l'on pouvait ajouter algébriquement ces deux effets qui se traduisent par des variations de la densité de sens contraire. Il ne s'agit là évidemment que d'une approximation plus ou moins justifiée, qui devra être révisée quand nous aurons des données plus précises à notre disposition.

Les valeurs adoptées pour les calculs du chapitre IV sont, pour des piézomètres en silice fondue transparente :

- coefficient de dilatation 1,62·10⁻⁶ par °C;
- coefficient de compressibilité 2,7·10⁻⁶ par atm.

b) si V_{1R} et V_{1C} sont les volumes du réservoir et du capillaire à pression atmosphérique et à 20° C, V_{2R} et V_{2C} sont les volumes correspondants calculés par application des coefficients cités ci-dessus au moment du remplissage.

Au moment de la mesure (à une pression et une température quelconque) le volume du réservoir a une valeur V_{3R}. Quant au volume offert au gaz dans le capillaire, nous l'écrirons $\sum_j \Delta V_{3C}$. Soient ρ_R la densité de remplissage et ρ_{jC} la densité dans la tranche de capillaire j , de volume ΔV_{3C} .

La densité réelle du gaz dans le réservoir, à la température et la pression mesurée sera donnée par la relation :

$$\rho = \frac{(V_{2R} + V_{2C}) \rho_R - \sum_j (\Delta V_{3C} \cdot \rho_{jC})}{V_{3R}}$$

La connaissance du terme $\sum_j \Delta V_{3C} \rho_{jC}$ qui représente la quantité de gaz contenue dans la partie capillaire du piézomètre est donc très importante. Il faut connaître, et la répartition de température le long du capillaire, et la variation de section interne le long du capillaire. Cette variation a été déterminée par examen au comparateur de diverses sections du tube capillaire après réforme du piézomètre. Quant à la température, nous n'avons pu que la mesurer en divers points de la paroi extérieure du capillaire.

Il résulte de ces mesures que les températures relevées décroissent régulièrement le long du capillaire. A environ 2 cm en-dessous du bloc de nickel la température est encore sensiblement la température mesurée à l'intérieur du bloc de nickel. A environ 2 cm au-dessus du niveau de repérage, la température est approximativement celle de la cuvette de mercure. L'expérience a montré qu'à toutes les pressions cette dernière température est celle de l'eau de refroidissement de la bombe.

Le gradient relevé à l'extérieur du capillaire ne peut représenter qu'une approximation du gradient de température de la colonne de gaz dans le capillaire. Une étude complète de ce gradient relevé à diverses pressions nous a conduit à adopter pour nos mesures préliminaires une variation linéaire de la température le long du capillaire (Mesures relatées au chapitre IV).

Ces approximations nous semblent justifiées pour des mesures préliminaires, d'autant plus que le volume offert au gaz dans le capillaire est faible par rapport au volume total. Il est cependant certain que la correction de densité due à la présence de gaz à température variable dans le tube capillaire est un des problèmes essentiels soulevés par l'application de notre méthode. Il faut donc réduire au maximum le rapport du volume intérieur du capillaire au volume total offert au gaz et stabiliser la température de l'eau de refroidissement de la bombe, par suite celle de la colonne de mercure dans le capillaire. Lorsque ceci sera fait, il conviendra de recommencer les mesures de température le long de la paroi externe du capillaire et également d'effectuer des mesures de (PVT) sur la seule masse de gaz enfermée dans le tube capillaire, ce qui, par comparaison aux résultats déjà obtenus, nous permettra de connaître la température « moyenne » du gaz dans le capillaire et de vérifier ainsi la répartition de température admise à la suite des mesures effectuées à l'extérieur du capillaire.

L'installation d'un circuit de refroidissement de la bombe en circuit fermé avec thermostatisation de l'eau de refroidissement est comprise dans les travaux en cours pour étendre le domaine des pressions à 4 000, puis 7 000 kg/cm². Cette thermostatisation permettra d'effectuer le remplissage de la bombe et du réservoir à une température bien définie, par exemple à 25° C, température à laquelle les données de la littérature sont très nombreuses. Les inter-

polations permettant la détermination de la densité en seront très simplifiées.

3. — MESURES DES TEMPÉRATURES

Bien que ce problème ait été abordé au cours de la préparation de l'extension en température de nos mesures, nous ne nous arrêterons pas ici aux possibilités de mesurer la température par pyrométrie optique, technique ne se justifiant pas de toute façon dans le domaine de température actuel de nos expériences. Il est certain que les courants de convection seront favorisés par la présence d'une fenêtre de visée, qui, dans l'état actuel de notre appareil, ne peut qu'être située au-dessus du four, dans l'axe de celui-ci. De plus, la nécessité de mesurer la température au niveau du réservoir conduit, soit à laisser le four ouvert vers le haut, soit à descendre la fenêtre de visée jusqu'au cœur du four, ce qui, dans les deux cas, rendra impossible tout équilibre thermique satisfaisant. Nous avons pu constater, en examinant les images fournies par des rayons lumineux traversant les bombes d'études optiques non en équilibre thermique, l'importance des courants de convection à des températures relativement basses (150° C par exemple).

Nous avons donc eu à choisir entre les techniques de mesure de la température par thermomètre à résistance et par thermocouple.

A) *Raisons de la non utilisation de thermomètres à résistance*

a) Bien que l'on puisse utiliser en principe le thermomètre à résistance de platine au-dessus de sa température maxima légale d'utilisation, nous n'avons pas pensé pouvoir employer sous pression cet instrument aux températures nettement supérieures à 600° C.

b) Il est très difficile à utiliser sous sa forme classique, même aux températures moyennes, par suite de son encombrement et de la fragilité sous pression de son support en mica (risques de clivage). Nous avons renoncé à utiliser comme support des croisillons en alumine frittée, par crainte d'altération mécanique du platine au contact d'un matériau aussi dur, ou en silice (comme les supports de faible encombrement du National Physical Laboratory), par crainte d'une altération chimique du platine en atmosphère non oxydante, au contact de la silice.

c) Le thermomètre à résistance « intègre » la température sur toute sa longueur. Ceci est un avantage dans certains cas, lorsqu'en particulier on connaît par ailleurs la répartition de la température dans la zone de mesure. Dans notre four, où la répartition de la température est fonction de la pression, nous avons intérêt à employer plusieurs thermocouples, utilisant un même nombre d'électrodes étanches et nous indiquant justement cette répartition de la température.

B) *Utilisation de thermocouples*

La température est mesurée en trois points par des thermocouples. La protection des fils est assurée par des bifilaires d'alumine frittée passant dans les rainures prévues dans le bloc de nickel entourant le réservoir.

Les électrodes étanches des circuits de thermocouples ont été à l'origine équipées avec des fils de platine et de platine rhodié à 10 % qui, à l'usage, se sont révélés assez défectueux dans la partie portée à température élevée. Nous avons été obligé de les contrôler fréquemment, et de remplacer assez souvent les portions de thermocouples situées dans le four. Nous avons l'intention, à l'occasion du prochain démontage général de l'installation, de remplacer ces fils par des fils qui se sont révélés plus stables déjà dans les conditions normales.

La vérification des thermocouples s'effectue par comparaison à des étalons d'origines diverses. Cette comparaison est effectuée sans démontage des thermocouples du bloc de nickel et les circuits des thermocouples à vérifier passent normalement par les électrodes étanches.

Les thermocouples étalons ont été fournis par Leeds and Northrup (étalonnage du National Bureau of Standards), par Johnson Matthey Co et par Sheffield Smelting Co. Les thermocouples provenant de ces deux derniers établissements ont été étalonnés par nous (étalonnage aux points fixes), soit au Laboratoire des Hautes Températures de la Faculté des Sciences de Paris (par autorisation de M. le Professeur Ribaud que nous prions d'accepter nos remerciements), soit au Laboratoire de Thermométrie du National Physical Laboratory de Teddington. Nous remercions vivement la direction du N.P.L. et MM. Hall et Barber pour leur accueil au cours de notre séjour à Teddington.

Les étalonnages aux basses températures sont effectués par comparaison à un thermomètre à résistance de platine, étalonné au National Bureau of Standards de Washington.

C) *Effet de pression sur les thermocouples*

L'indication fournie par un thermocouple à une température donnée, est fonction de la pression régnant dans l'enceinte contenant le thermocouple. Cet effet est connu depuis longtemps. Bridgman [18] en a abordé l'étude systématique. Birch [19] a donné une idée générale des ordres de grandeur des corrections à température élevée (fig. 18). On remarquera que l'étude expérimentale n'a été en fait menée que jusqu'à environ 475° C. Birch a ensuite procédé à une extrapolation linéaire. Si nous admettons une loi de variation linéaire, nous pouvons tracer les droites de correction, valables entre 0 et 1 000° C et jusqu'à 1 000 atm, représentées par la figure 19. Ceci n'est évidemment valable qu'en première approximation.

Une étude systématique des effets de pression sur

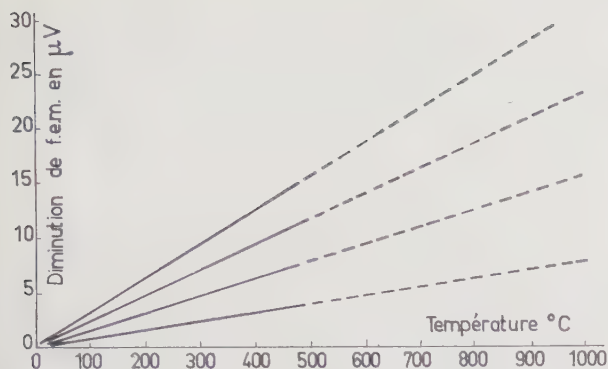


Fig. 18. — Diminution de la f.e.m. d'un couple platine-platine rhodié à 10 %, d'après les résultats de F. Birch [19]

les thermocouples sera prochainement entreprise, en liaison avec les travaux d'Aumont [20] sur le thermomètre à bruit de fond.

D) Altération des thermocouples sous pression

On constate expérimentalement une dérive rapide des thermocouples (de l'ordre par exemple de 1 à 1 000 °C pour une dizaine de séries de mesures effectuées jusqu'à 1 000 atm), dérive accompagnée d'une altération des fils qui deviennent, dans la partie portée à température élevée, ternes, granuleux et cassants. Nous n'avons pas encore fait la part qui revient, dans cette altération, à l'effet de la pression (action mécanique, pénétration des fils par le gaz comprimé, etc.), à la présence au voisinage des thermocouples, dans la zone de mesure, de nickel et de silice, ou à l'absence d'oxygène (proportion d'oxygène : 0,002 %) dans le gaz compresseur avec réaction possible platine-alumine, par exemple. Cette altération est certainement liée à la dérive constatée des thermocouples. On peut craindre qu'elle entraîne également une modification sensible de l'effet de la pression sur la f.e.m., effet corrigé d'après les données de Birch.

E) Corrections « de potentiomètre »

Les mesures de f.e.m. ont été faites à l'aide d'un potentiomètre Tinsley du type Diesselhorst donnant en lecture directe 0,1 μV. L'appareil possède deux sensibilités. De l'examen comparé des valeurs lues sur les décades pour ces deux sensibilités, par rapport à un deuxième potentiomètre, il résulte que, sur la sensibilité 1, les indications du potentiomètre étudié sont uniformément trop faibles de 4 μV, tandis que sur la sensibilité 0,1 utilisée pour nos mesures, l'écart constaté varie linéairement de — 0,2 à + 3,2 μV entre 0 et 10 000 μV.

4. — MESURE DES PRESSIONS

A) Appareils indicateurs

Nous utilisons, pour connaître approximativement la pression, soit des manomètres à tube, soit une jauge à manganine, constituée par un bobinage de

fil « minalpha » de Johnson Matthey Co, enroulé double, sans tension et sans support solide, utilisée après avoir été soigneusement recuite. La sensibilité en pression du minalpha, alliage du type manganine,

$$\text{est de } \frac{\Delta R}{R_0 \Delta P} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega/\text{atm.}$$

La jauge utilisée a une résistance de 100 ohms, donc une sensibilité de : $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega/\text{atm}$. Elle est connectée à un pont donnant 10^{-4} ohms en lecture directe (Leeds and Northrup). On discerne facilement par interpolation au galvanomètre des variations de pression de l'ordre de 0,1 atm. On admet, en général, que la précision d'une telle jauge est de 10^{-3} environ, principalement pour les pressions supérieures à 1 000 atm pour lesquelles elle est normalement utilisée.

Nous avons vu (§ 5 du chapitre II) qu'une telle jauge nous avait été très utile par sa bonne sensibilité et son court temps de réponse.

B) Balances de pression

Toutes les mesures de (PVT) relatées dans ce mémoire ont été effectuées en mesurant les pressions à la « balance de pression » ou « jauge à piston libre ». Le principe de tels appareils où l'on équilibre la poussée exercée sur un piston de section connue par des poids étalonnés est bien connu. Si P est la pression à mesurer, S la section du piston, F le poids total appliqué au piston, p la pression atmosphérique, on a la relation :

$$P = \frac{F}{S} + p$$

Nous n'insisterons pas sur les caractéristiques générales de ces appareils, et signalons l'existence d'un article assez récent de Deffet et Trappeniers [21] à ce sujet. Notons simplement que, pour éliminer l'influence des frottements, le piston d'une balance de pression est animé d'un mouvement de rotation

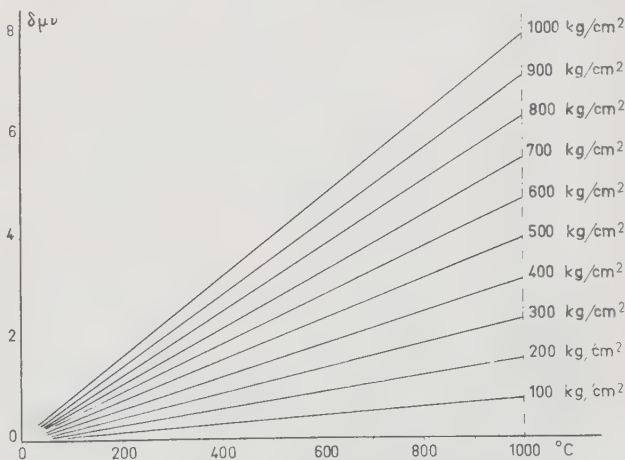


Fig. 19. — Diminution de la f.e.m. d'un couple platine-platine rhodié à 10 %, de 0 à 1 000 kg/cm², par extrapolation des résultats de F. Birch

continu ou alternatif suivant les types et que les déformations conjuguées des cylindres et des pistons obligent à prévoir des ensembles (cylindre-piston) adaptés à des zones de pression assez réduites.

L'installation de détermination des (PVT) est équipée de deux balances. La première, fabriquée par 'T Hart est destiné à couvrir la zone de pression s'étendant de 25 à 3 000 kg/cm² à l'aide de huit ensembles (cylindre-piston). Construite sur le modèle des balances de l'Institut Van der Waals où Michels et ses collaborateurs ont mis au point les prototypes, c'est une balance à rotation continue du piston. Le piston est du type « différentiel », la pression s'exerce sur la surface annulaire S — s.

La figure 20 schématise les principaux organes de la balance. On remarquera le cylindre de mesure A, la connexion (cône/cône) entre la partie de faible section du piston et l'axe du plateau porte-poids. L'extrémité de cet axe est guidée dans le logement cylindrique R et lubrifiée dans ce logement par un film d'huile s'écoulant librement, alimenté par le réservoir S. (Ceci est à l'origine de la correction de contre-poussée d'huile dont il sera question plus loin.) L'huile provenant de la fuite du piston de mesure est rejetée dans une cuvette par l'écran T. La mise en rotation du piston est assurée par un système d'entraînement à deux courroies de cuir, par l'intermédiaire d'un dispositif à contact (couteau/couteau) permettant le déplacement du piston dans le sens vertical. Un débrayage du dispositif d'entraînement permet de laisser tourner l'ensemble du piston et du plateau porte-poids, grâce à son inertie, pour éviter les faibles composantes verticales dues à l'entraînement, au moment des mesures de précision. La course possible du piston et de l'équipage mobile est de 20 mm. Notre position théorique de mesure a été choisie à la graduation 10. Il faut tenir compte au moment des mesures de la position réelle du piston et des corrections de colonne que ceci entraîne dans les divers circuits de pression. Le paragraphe suivant est consacré justement au problème de ces corrections.

Caractéristiques techniques de la balance 'T Hart.

- Sensibilité : $\frac{1}{100\ 000}$;
- Reproductibilité : $\frac{1}{20\ 000}$;
- Précision : $\frac{1}{10\ 000}$
- Correction systématique pour le film d'huile sur l'écran T : 3 grammes;
- Vitesse de rotation continue : 90 t/m;
- Poids sous forme de galettes, étalonnés au Meetinstitut Bemetel T. N. O. d'Amsterdam (charge totale : 250 kg);
- L'huile de la balance est composée d'un mélange de talpa 30 et de diala C (huiles Shell) de densité 0,885.

Les pistons sont, sauf pour les faibles densités, introduits à la construction dans leur cylindre après refroidissement. Ils ne se débloquent qu'un peu au-dessous de leur valeur nominale minimum d'utilisation.

Balance Harwood

La deuxième balance est destinée aux mesures jusqu'à 14 000 kg/cm² (200 000 p.s.i.) avec six ensembles (cylindre/piston). Sa principale caractéristique est d'avoir un jeu entre piston et cylindre contrôlable par l'utilisation d'une contre pression auxiliaire réglable. L'utilisation de cette balance n'est prévue que pour les pressions supérieures à 3 000 kg/cm² et il n'a pas encore été fait de comparaison entre les deux balances.

5. — DISCUSSION DES MESURES A LA BALANCE 'T HART

A) Echangeur huile-gaz

La balance qui fonctionne sous pression d'huile est reliée au circuit de pression gazeuse de la pompe par un échangeur à mercure, composé simplement

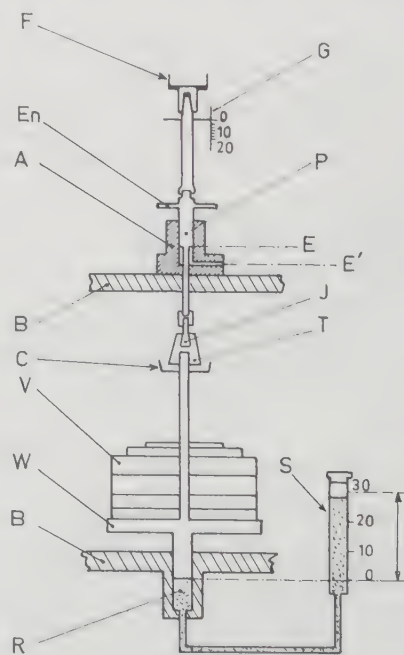


FIG. 20. — Schéma de principe de la balance de pression utilisée (le dispositif d'entraînement proprement dit n'est pas représenté)

- | | |
|---|--|
| A - cylindre de mesure | J - jonction cône-cône |
| B - bâti | P - piston |
| C - cuvette | R - logement de l'axe du plateau porte-poids |
| En - portion du piston solidaire du dispositif d'entraînement | S - réservoir de lubrification de cet axe |
| F - plateau pour poids de faible valeur | T - écran |
| G - index lié au piston et échelle liée au bâti pour repérer le niveau du piston P dans A | V - poids sous forme de galettes d'acier |
| | W - plateau porte-poids |

Le terme $H_3 - H_1$ représente une correction due à une hauteur de gaz. Dans le cas le plus défavorable, ceci représente une correction de 0,003 % qui sera considérée purement et simplement comme négligeable.

Le terme H_2 représente la correction due à la colonne de mercure dans le capillaire. La densité — pour la température adoptée — est de $13,546 \pm 0,024$. La compressibilité du mercure est de $3,95 \cdot 10^{-6}$. Les erreurs commises sur les divers éléments de cette correction sont très petites et le terme H_2 peut être estimé à :

$$H_2 = 0,129\ 8 \pm 0,001\ \text{atm.}$$

Le terme H_4 représente la correction due à la hauteur de colonne d'huile. Nous admettrons comme valeur de la compressibilité de l'huile : $60 \cdot 10^{-6}$, valeur moyenne pour les huiles minérales :

$$H_4 = 0,0047 \pm 0,0005$$

Finalement, (1) s'écrit :

$$P_A = P_E - 0,134\ 5 \pm 0,001\ \text{atm.} \quad (2)$$

Il faut ajouter à cela l'incertitude due au repérage du niveau de mercure dans l'échangeur, qui est, avons-nous dit, de $\pm 0,4$ cm de mercure au maximum, soit $\pm 0,005$ atm. En fait, en repérant les positions de la manivelle de l'injecteur correspondant au contact en B et en C et en plaçant ensuite cette manivelle en position médiane, on réduit considérablement cette incertitude, que l'on peut alors raisonnablement chiffrer à $\pm 0,1$ cm de mercure. Dans ces conditions, (2) prend la forme, définitive en ce qui concerne les corrections de colonne :

$$P_A = P_E - 0,135 \pm 0,004\ \text{atm.} \quad (3)$$

Notons que cette incertitude est pratiquement indépendante de la pression. Elle ne devient réellement importante en valeur relative qu'aux basses pressions. A 25 atm, elle représente $\frac{1}{6\ 000}$ de la pression mesurée; à 80 atm, $\frac{1}{20\ 000}$; aux pressions supérieures à 100 atm, elle est négligeable.

C) Corrections relatives à la position du piston dans le cylindre

L'étude précédente a été faite en supposant le piston en position moyenne 10 dans le cylindre. En fait, le piston est libre de se déplacer entre les positions 0 et 20. On démontre que, si E' est le niveau correspondant à la position 20 (fig. 20), c'est-à-dire correspondant sensiblement au niveau de la connexion du tube de transmission de la pression, on aura, quelle que soit la position du piston dans le cylindre :

$$P_A = P_{E'} - 0,136 \pm 0,004\ \text{atm.} \quad (4)$$

La nouvelle cote E' correspond à celle choisie par le constructeur pour donner la correspondance pression, poids.

D) Tables de pressions. Corrections de contre-poussée

A partir des étalonnages de poids et de section efficace des pistons de la balance, le constructeur a établi des tables de pressions, données pour les divers pistons, en fonction des numéros des galettes déposées sur le plateau porte-poids. Ces valeurs correspondent aux pressions existant au niveau E' (fig. 20), pour une contre-poussée correspondant à la distance entre la graduation 30 du réservoir S et l'extrémité de l'axe D (fig. 20).

Il faut de plus tenir compte de la variation de contre-poussée d'huile due aux fuites le long de l'axe D et à la position du piston dans le cylindre de mesures.

E) Résultat final de la discussion

Si Δ désigne l'ensemble des deux dernières corrections, souvent absolument négligeables, et si p désigne la pression atmosphérique, nous aurons la relation finale entre la pression régnant dans le réservoir et la pression lue en kg/cm² sur les tables :

$$P_A = P_{\text{lue}} \times 0,968\ 1 + \Delta + p \\ - 0,136 \pm 0,004 \pm 0,01\ \% \text{ pression lue, en atm.}$$

6. — FACTEURS DE CONVERSION ADOPTÉS

Les tables de pressions de la maison T Hart sont établies en kg/cm². Pour convertir les pressions en atmosphères internationales, il faut tenir compte de la gravitation. La valeur de g au Laboratoire a été calculée à partir des valeurs connues à Sèvres (980, 940 c.g.s. à 65,93 m d'altitude) et Meudon (observatoire $g = 980,919$ c.g.s. à 130 m. d'altitude). La valeur au Laboratoire a été interpolée pour l'altitude de la balance (90 m) déterminée sur les plans généraux.

Dans ces conditions

$$g_{\text{Bellevue}} = 980,933.$$

$$1\ \text{atm int.} = 75,979\ \text{cm de mercure à Bellevue.}$$

$$76\ \text{cm de mercure à Bellevue} = 1,000\ 27\ \text{atm int.}$$

$$1\ \text{atm int.} = 1,032\ 95\ \text{kg/cm}^2.$$

$$1\ \text{kg/cm}^2 = 0,968\ 105\ \text{atm int.}$$

Valeurs établies pour une densité du mercure de 13,595.

7. — CORRECTIONS DE CAPILLARITÉ

En réalité, la mesure des pressions peut être soumise à d'autres causes d'erreur. Une de ces causes est négligeable parce que les potentiels et capacités mis en jeu sont négligeables. Il s'agit des forces exercées par le dispositif de repérage sur la colonne de mercure considérée comme l'armature mobile d'un condensateur. Par contre, la correction de pression due aux forces capillaires s'exerçant sur le ménisque de la colonne de mercure dans des tubes de diamètre aussi faible que 0,2 mm pose un problème délicat.

Quand on plonge un capillaire dans une cuve à

mercure, on observe une dépression du mercure dans le tube par rapport à la surface du mercure dans la cuve. Lorsque l'on peut assimiler la surface du ménisque à une calotte sphérique, la valeur de cette dépression, qui caractérise l'influence des phénomènes de tension superficielle, est donnée par la loi de Jurin. Ceci correspondrait, pour le piézomètre de la série de mesures G_5 , à une dépression de l'ordre de 0,067 atm; pour le piézomètre des séries G_6 à G_{14} à une dépression de l'ordre de 0,088 atm, ceci pour une valeur de l'angle de raccordement α égale à 45 degrés. La correction est donc importante en valeur relative aux basses pressions, puisque 25 atm, elle atteint pour un tube capillaire de 0,15 mm de

diamètre, la valeur relative de $\frac{1}{287}$. Il serait donc nécessaire de connaître cette correction avec précision.

Malheureusement, on sait que l'état de surface de la paroi solide joue un grand rôle dans la valeur de l'angle α . Les quelques indications données par la littérature — à pression atmosphérique — pour le mercure, concernent des contacts verre-mercure. S'il est à la rigueur possible d'admettre que l'angle α de raccordement garde la même valeur pour un contact mercure-silice fondue, il est impossible de prévoir sa valeur dans le cas des piézomètres en alumine frittée, les états de surface n'ayant à priori rien de comparable. On sait également que, même à pression atmosphérique, la valeur de l'angle α est très mal définie pour un contact mercure-verre. Elle dépend en particulier du sens de déplacement du mercure et de l'état de « propreté » des surfaces solides et du mercure.

Effet de pression

L'effet de la pression d'un gaz comme l'azote ou l'argon sur la tension superficielle n'est pas connu pour le mercure. Signalons simplement quelques causes possibles de variation des forces superficielles :

a) Variation de la densité du gaz et du mercure, entraînant une modification des forces d'attraction vers le sein du liquide, des molécules dont la sphère d'action est située en partie dans la zone du gaz, donc une modification de l'énergie potentielle de la couche superficielle.

b) Solubilité mutuelle mercure-gaz devant peut-être entraîner une diminution de l'effet de tension superficielle.

c) Modifications possibles de l'état de surface du tube capillaire par les compressions et les décompressions successives.

d) Phénomènes d'adsorption du gaz par la paroi et possibilité d'oxydation du mercure, d'une part, parce que l'azote R employé contient des traces d'oxygène de l'ordre de 0,002 %, d'autre part à cause du dégazage à haute température de l'air occlus dans les parois du réservoir. Ces traces d'oxygène ne peuvent perturber les mesures quant aux résultats de (PVT) proprement dits, mais il est un fait : la sur-

face du mercure est ternie en fin de série de mesures; il y a donc oxydation du ménisque, si l'on rejette l'hypothèse de réactions azote-mercure sous pression.

Conclusion

Elle est pour le moment assez pessimiste. La correction, mal connue à pression atmosphérique, l'est encore beaucoup plus mal sous pression d'azote ou d'argon. Nous avons adopté, assez arbitrairement il faut l'avouer, les valeurs suivantes :

— Série G_5 : $0,067 \pm 0,018$ atm int.;

— Séries G_6 à G_{14} : $0,088 \pm 0,024$ atm int.

Ces valeurs correspondent à un contact mercure-verre, sous atmosphère d'azote, à la pression atmosphérique, pour une valeur de l'angle de raccordement variant de 45 ± 15 degrés. La constante A est prise égale à 496 c.g.s. Ceci revient en fait à négliger l'effet de pression inconnu.

Cette correction est principalement importante à basse pression. Son importance pourra être négligée dès qu'on travaillera à des pressions supérieures à 2 000 atm par exemple, ce qui, ne l'oublions pas, est le but final de la méthode.

Pour des pressions inférieures à 1 000 atm, la seule solution sûre est d'utiliser un capillaire de diamètre supérieur dans la zone de repérage au diamètre dans la zone à température variable, afin de pouvoir rendre l'importance relative de l'effet de force capillaire négligeable. De tels piézomètres sont en fonctionnement à l'heure actuelle.

8. — CORRECTIONS DE PRESSION DE VAPEUR ET DE SOLUBILITÉ

Le résultat de toute mesure de la pression d'une masse de gaz dont le volume est limité par une surface de mercure doit être affecté d'une correction correspondant à la pression de vapeur du mercure, à la température de la surface de séparation gaz-mercure. Généralement on se contente de soustraire la pression de vapeur à la pression mesurée, mais il est bien connu que la valeur de la pression de vapeur d'un liquide surmonté par un gaz augmente quand la pression du gaz est augmenté (effet Poynting). Ceci se traduit par l'introduction d'un facteur exponentiel $\frac{P V'_2}{RT}$ dans lequel V'_2 est le volume molaire du liquide et P la pression appliquée.

Les travaux effectués ces dernières années au Laboratoire par S. Robin et B. Vodar ont permis de bien mettre en évidence l'augmentation de la solubilité des liquides (et des solides) dans les gaz comprimés (Une revue bibliographique de ces problèmes a été publiée par S. Robin [22]).

En 1955, Jepson et Rowlinson [23] ont spécialement traité le cas des corrections de pression à appliquer à la pression mesurée d'une masse de gaz dont le volume est limité par du mercure (l'ensemble

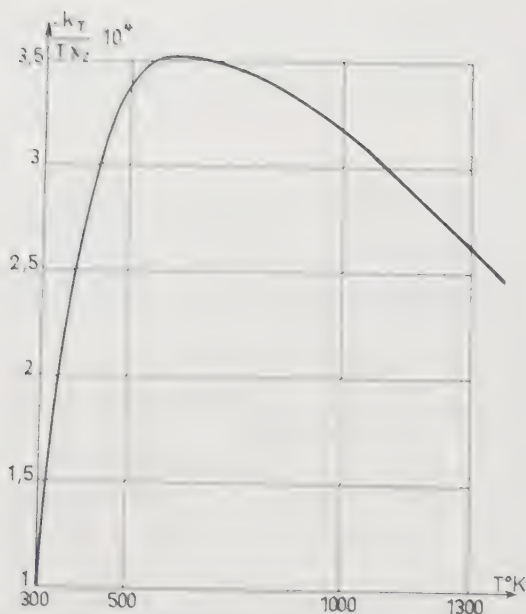


Fig. 23. — Variations, avec la température, du coefficient de thermodiffusion de l'azote

gaz-mercure étant à la même température), quand on prend en considération l'importance de la solubilité du mercure dans le gaz comprimé. Ils tiennent compte de l'influence sur la concentration du mercure dans la phase gazeuse, des forces d'interactions entre les molécules de gaz et les atomes de mercure, en utilisant une équation d'état de mélange écrite sous la forme d'un développement du viriel et en déduisant de cette concentration les corrections relatives de pression à apporter à la mesure de pression du gaz. Ce travail a permis de mettre en évidence le fait que ces corrections de solubilité du mercure dans le gaz ne pouvaient être systématiquement négligées, même à des températures de 150° C, dans le cas de certains gaz étudiés par des méthodes où le mercure et le gaz sont portés à la température d'expérimentation. Il semble que, dans le cas de l'azote, les corrections prévues par ces travaux, dans le domaine de densité nous intéressant, soient à

150° C très petites ($\frac{\Delta P}{P}$ inférieure à 10^{-4}).

Dans notre dispositif, la surface de séparation mercure-gaz reste toujours « froide » (environ 300° K, par exemple). On est donc tenté de négliger simplement la correction de pression de vapeur du mercure dans nos mesures. En fait, le gaz est dans le capillaire à une température variable entre 300° K et la température du réservoir et il y a un phénomène de thermodiffusion du mercure dans le gaz (effet Soret).

Bergeon [24] a fait, au Laboratoire des Hautes Pressions, une étude théorique de ce problème afin de déterminer un ordre de grandeur de la variation de concentration dans le gaz supposé en « équilibre

Soret ». Le rapport entre la concentration $x(T)$ à la température du réservoir T et la concentration $x(T_0)$ à la température T_0 au contact mercure-gaz (T_0 étant supposé égal à 300° K à toute valeur de la température T) varie peu, passant de $\frac{x(T)}{x(T_0)} = 1$ pour

$$T = T_0 = 300^\circ \text{ K} \text{ à } \frac{x(T)}{x(T_0)} = 0,736 \text{ pour } T = 1300^\circ \text{ K.}$$

Bergeon a donc calculé par une méthode analogue à celle de Jepson et Rowlinson la correction de pression correspondant à cette variation de concentration. Le graphique de la figure 23 donne la variation, avec la température, du coefficient de thermodiffusion; le graphique de la figure 24 donne les ordres de grandeur des corrections

$$\frac{\Delta P}{P} \text{ correspondant à diverses}$$

températures du réservoir et densités de travail. On peut voir que l'ordre de grandeur de l'effet est faible.

En fait, il ne peut s'agir là que d'une première approximation. En premier lieu, ces calculs supposent le gaz en « équilibre Soret », mais ne tiennent pas compte du temps d'établissement de cet équilibre, dont on ne connaît pas l'ordre de grandeur. Dans notre cas, en particulier, la surface de contact gaz-mercure est très petite, par exemple de l'ordre de 0,03 mm², la thermodiffusion ne se produit pas dans un tube de diamètre constant et le capillaire débouche, à la température élevée, dans un réservoir de volume beaucoup plus grand, de section beaucoup plus importante. Ceci doit perturber le régime régulier admis pour la thermodiffusion.

Ces calculs par ailleurs ne tiennent pas compte de l'effet inverse (solubilité du gaz dans le mercure). Ils sont surtout menés en utilisant pour équation d'état du mélange des développements du viriel limités en $\frac{1}{V^2}$ dont les coefficients sont déterminés d'après

les relations suivantes entre les coefficients σ et ϵ du potentiel 6-12 (type Lennard Jones) utilisé :

$$\sigma_{gm} = \frac{1}{2} (\sigma_{gg} + \sigma_{mm})$$

$$\epsilon_{gm} = (\epsilon_{gg} \times \epsilon_{mm})^{\frac{1}{2}}$$

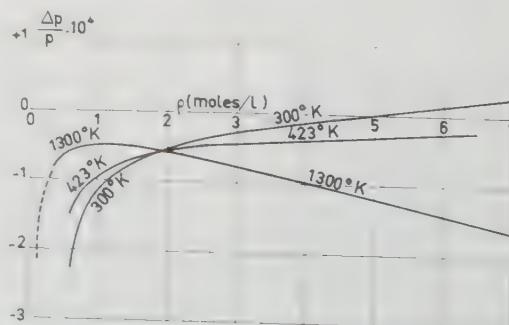


Fig. 24. — Corrections de pression dues à l'effet de solubilité

(Les combinaisons des indices g et m représentant les interactions entre molécules de gaz et de mercure).

Il est certain qu'une estimation raisonnable de la correction de pression due à la solubilité du mercure dans le gaz ne pourra être faite que lorsqu'une étude expérimentale, tant spectroscopique que thermodynamique aura permis d'avoir une connaissance correcte des lois d'interaction moléculaire dans les mélanges et, partant, une connaissance correcte des coefficients du viriel du mélange, d'ordre supérieur à 3.

Quoiqu'il en soit, le calcul de Bergeon a permis de montrer que, même aux températures élevées du réservoir, la correction de pression due à la solubilité devait rester faible (de l'ordre de 10^{-4} par exemple), même vraisemblablement à des densités supérieures à celles de nos mesures actuelles. Il faut toutefois noter que, ces calculs ayant été effectués alors que notre travail de dépouillement expérimental était en grande partie achevé et l'ordre de grandeur probable des corrections de solubilité étant faible pour le domaine de densités exploré, il n'en a pas été tenu compte dans les résultats du chapitre IV.

IV. — ETUDE EXPERIMENTALE DE L'AZOTE

1. — GÉNÉRALITÉS

Nous avons effectué au cours des essais de mise au point de l'installation plusieurs groupes de séries de mesures, mesures destinées à mettre en lumière les possibilités et les défauts de la méthode adoptée et de l'appareillage. Les résultats exposés dans le présent chapitre proviennent de neuf séries de mesures du groupe G, chaque série portant sur tout ou partie du domaine de mesures limité à $1\,000\text{ kg/cm}^2$ et $1\,000^\circ\text{C}$ environ. Ils forment, dans notre esprit, un ensemble destiné, d'une part à établir le degré d'homogénéité des mesures dans le stade actuel de l'évolution du dispositif, d'autre part à établir des diagrammes et des tables destinées à faciliter une étude plus précise de l'azote qui sera entreprise dès que les modifications en cours pour l'extension du domaine des températures et des pressions seront achevées.

Gaz utilisé

Les essais de mise au point de la méthode ont nécessité l'emploi de nombreuses bouteilles de gaz. C'est pourquoi nous avons choisi, tant comme gaz compresseur que comme gaz étudié, l'azote que l'on peut obtenir facilement, à un bon état de pureté et un prix abordable. Les mesures du groupe G portent sur l'azote « R » que la Société l'« Air Liquide » nous livre dans des bouteilles appartenant au Laboratoire et spécialement nettoyées. L'analyse du gaz, donnée par le fournisseur, révèle une teneur en vapeur d'eau inférieure à 10 mg par mètre cube de gaz détendu,

et un pourcentage en oxygène inférieur à $0,002\%$. S'il ne s'agit pas là d'un gaz rigoureusement pur, la teneur en impuretés est assez faible pour ne pas affecter sensiblement la validité des résultats.

Le remplissage du piézomètre a été effectué, pour chaque série de mesures, en branchant directement les bouteilles sur la bombe jusqu'aux pressions de remplissage de 150 kg/cm^2 , par l'intermédiaire des compresseurs Corblin pour les pressions de remplissage supérieures. Dans tous les cas, le gaz était filtré dans des filtres à toile métallique fine, refroidis à la température de l'azote liquide et destinés à arrêter les traces de vapeur d'eau, ou de tout autre produit condensable.

2. — DÉPOUILLEMENT DES RÉSULTATS D'EXPÉRIENCE

Nous ne pensons pas qu'il soit utile de reproduire l'ensemble, très long, des calculs intermédiaires effectués pour chaque série de mesures. Indiquons simplement le processus de dépouillement utilisé.

A) Quantités mesurées

Au cours des mesures, nous relevons quatre catégories de renseignements :

a) Les f.e.m. des trois thermocouples (voir chapitre III, § 3) notées X_1 X_2 X_3 .

b) Les indications relatives à la mesure de la pression : numéro du cylindre, numéro des poids déposés sur le plateau de la balance, niveau du mercure dans l'échangeur huile-gaz, niveau du piston de la balance, contre-poussée d'huile, pression atmosphérique, ainsi qu'un ordre de grandeur de la pression mesurée lue sur un manomètre à tube ou une jauge à manganine.

c) Lecture de l'indicateur du niveau de mercure dans le tube capillaire du piézomètre, après vérification de la tension de sortie du générateur.

d) Renseignements divers tels que : puissance fournie aux fours (principal et de compensation), température de l'eau de refroidissement, heure, observations sur la qualité des mesures (par exemple stabilité de la température).

B) Dépouillement des mesures de température

On ajoute aux trois f.e.m. X_1 X_2 X_3 les corrections de potentiomètre, de pression, et d'étalonnage (cf. chapitre III, § 3) et on traduit les résultats obtenus en degrés centigrades. Nous obtenons donc, pour chaque point de la série, trois températures t_1 , t_2 , t_3 . On admet que la courbe (température/écartement e des thermocouples) est assimilable à une courbe du deuxième degré et on prend comme température moyenne l'expression :

$$\frac{1}{e_3 - e_1} \int_{e_1}^{e_3} t \cdot de$$

La température moyenne est alors explicitée sous la forme :

$$t_m = t_1 + \frac{2}{3}(t_2 - t_1) + \frac{1}{6}(t_3 - t_1)$$

qui donne d'ailleurs des valeurs très voisines de celles obtenues en écrivant simplement

$$t_m = \frac{t_1 + t_2 + t_3}{3}.$$

C) Dépouillement des mesures de pression

La pression mesurée en kg/cm², sur l'aire efficace du piston, est lue sur les tables du constructeur et après corrections (cf. chapitre III, § 5, 7 et 8), exprimée en atmosphères internationales.

D) Tableau partiel des points de mesures

On obtient, pour une température stabilisée donnée un ensemble de couples de valeurs (pression/repérage). On sélectionne dans ce tableau, au besoin par interpolation, la valeur de la pression correspondant à une valeur donnée du signal de repérage (par exemple 50 μ A).

E) Tableau général

On obtient ainsi, pour chaque série de mesures un tableau des (pressions/températures) correspondant à un niveau donné du mercure dans le capillaire, c'est-à-dire un volume théoriquement constant.

F) Passages aux « valeurs rondes » des températures

On déduit de ces points expérimentaux, par interpolation polynomale (avec recouvrement des zones d'interpolation), les valeurs de la pression correspondant sur la courbe représentative de la série de mesures aux « valeurs rondes » des températures (150° C, 200° C, etc.) (cette courbe représentative est une courbe à densité légèrement variable).

3. — DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ

Le problème de la détermination, tant de la densité de remplissage que de sa variation au cours des variations de pression et de température, a été exposé au paragraphe 2 du chapitre III. Après calcul des diverses corrections, on obtient donc pour une température donnée les couples de valeurs des pressions et des densités se correspondant.

4. — PRÉSENTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La connaissance de ces couples de valeurs permet le tracé immédiat des diagrammes isothermes convenables. Nous donnons à titre d'exemple les diagrammes (PV, P) et $PV, \frac{1}{V}$ (fig. 25 et 26).

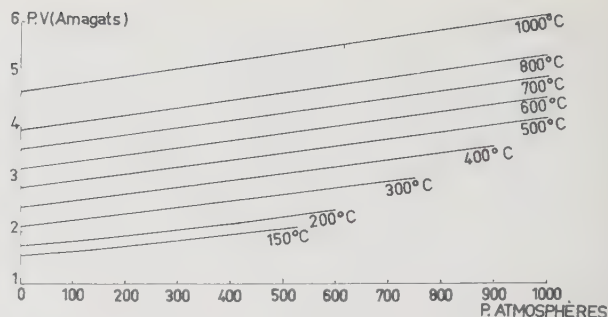


FIG. 25. — Isothermes (PV, P)

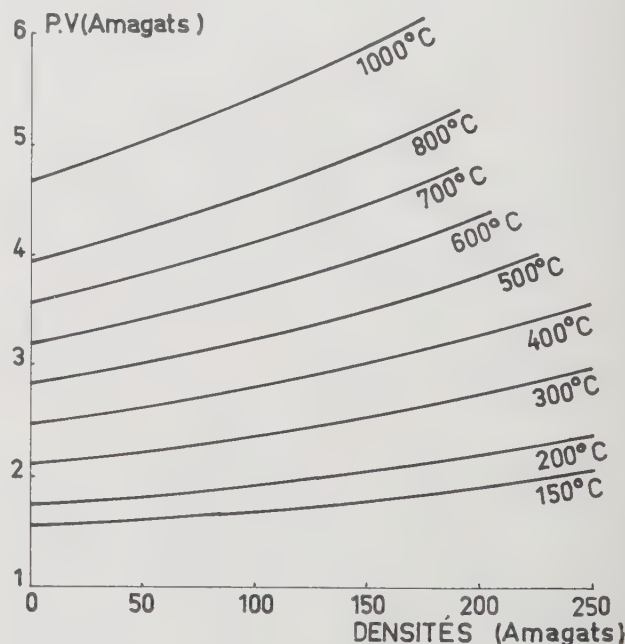


FIG. 26. — Isothermes $\left(PV, \frac{1}{V}\right)$.

Unités

Nos résultats sont, sauf indication contraire, exprimés en ce qui concerne les densités et les produits PV en unités amagat, les pressions étant exprimées en atmosphères. L'unité amagat de volume est le nombre qui exprime le rapport du volume de la masse de gaz en expérience, au volume de la même masse de gaz considérée à zéro degré centigrade et une atmosphère internationale.

Dans ce « système » d'unités relatives, la valeur de la constante R dépend du gaz considéré. Pour l'azote, R a pour valeur $3,662 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$, quand on exprime les températures en degrés Kelvin.

Développements représentatifs

Afin d'obtenir un mode de représentation facilement utilisable de nos résultats expérimentaux, nous avons déterminé les coefficients de développe-

ments en pression et en densités représentatifs de ces résultats, à un certain nombre de températures « rondes ».

Quand on veut établir de tels développements, on peut évidemment utiliser une représentation polynomale, en faisant passer au mieux entre les points expérimentaux une courbe de degré n arbitrairement choisi. Avec un nombre de coefficients suffisant, on obtient ainsi un développement coïncidant bien avec les résultats expérimentaux et donnant des valeurs d'interpolation très correctes. Ces coefficients n'ont pas de signification physique précise.

Les développements théoriques, établis à l'aide de modèles moléculaires à sphères rigides classiques, ou à partir de la considération de potentiels intermoléculaires englobant forces attractives et répulsives, se présentent sous la forme d'un des deux développements non limites suivants :

$$\begin{cases} PV = RT + B_P P + C_P P^2 + \dots \\ \frac{PV}{RT} = 1 + B_Q \rho + C_Q \rho^2 + \dots \end{cases} \quad \rho = \frac{1}{V} \quad (5)$$

dans lesquels la présence des termes en B , C , ... correspond à la prise en considération d'interactions entre 2, 3, ... molécules. Nous avons essayé de bâtir nos développements sur ces modèles et, pour cela, nous avons utilisé la méthode dite des « résidus successifs ».

Méthode des résidus successifs

Nous avons mené de front l'étude des deux développements (5). Si les coefficients des deux développements établis sont bien les coefficients du viriel théoriquement définis, ils doivent satisfaire aux relations :

$$\begin{aligned} a) & \quad B_Q = B_P = B \\ b) & \quad C_Q = B_P^2 + C_P RT \\ c) & \quad D_Q = D_P RT + 3B_P C_P RT + B_P^3 \\ d) & \quad E_Q = \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Formons les deux « résidus » :

$$\begin{cases} (PV - RT) \cdot \frac{1}{P} = B_P + C_P P + D_P P^2 + \dots \\ \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) \frac{1}{\rho} = B_Q + C_Q \rho + D_Q \rho^2 + \dots \end{cases} \quad (7)$$

Pour les densités assez faibles pour que l'importance des termes en D , E , ... soit négligeable, les courbes représentatives de ces « résidus en B » des deux développements sont des droites qui coupent l'axe des $P = 0$ ou des $\rho = 0$ en un point qui définit la valeur B_P ou B_Q . Si la précision des points expérimentaux est suffisante, on doit avoir, d'après (6 a) : $B_P = B_Q$. La pente des deux droites ainsi définies donne la valeur de C_P et C_Q .

En fait, on préfère former les « résidus en C » :

$$\begin{cases} \frac{1}{P^2} (PV - RT - B_P P) = C_P + D_P P + E_P P^2 + \dots \\ \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{PV}{RT} - 1 - B_Q \rho \right) = C_Q + D_Q \rho + E_Q \rho^2 + \dots \end{cases} \quad (8)$$

Pour les densités assez basses pour que l'importance des termes en E , F , G , ... soit négligeable, on obtient deux droites qui doivent couper les axes des $P = 0$ et $\rho = 0$ respectivement en deux points qui définissent les coefficients C_P et C_Q . Si les valeurs de ces deux coefficients sont bien celles des coefficients théoriques du viriel, elles sont liées par la relation (6 b).

On procède de même pour la détermination de D_P , D_Q , E_P , E_Q , etc.

Application de cette méthode à nos résultats

En fait la détermination des deuxièmes coefficients B_P ou B_Q nécessite la connaissance très précise de nombreux points dans la zone des faibles densités (par exemple inférieures à 30 amagats). Or notre appareillage, conçu pour des pressions élevées, donne dans les domaines de faible densité des résultats pour lesquels les erreurs systématiques de colonne de mercure ou de forces capillaires par exemple risquent de prendre une grande importance relative. Nous ne pouvons d'ailleurs mesurer à l'heure actuelle de façon précise des pressions inférieures à 25 kg/cm².

C'est pourquoi nous avons du prendre, pour nos calculs, les valeurs de $B = B_P = B_Q$ tabulées dans la littérature, comme valeurs des seconds coefficients de nos développements et calculer à partir de ces valeurs les coefficients suivants, par la méthode des résidus. Les tableaux qui suivent ont été établis à partir des valeurs de B_P de la récente table publiée par le National Bureau of Standards de Washington [25].

Les valeurs des divers coefficients de nos développements, ainsi définis, sont indiquées dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Valeur des coefficients de
 $PV = RT + B P + C_P P^2 + D_P P^3 + E_P P^4 + \dots$

Temp. °C	RT	$B \cdot 10^3$	$C_P \cdot 10^6$	$D_P \cdot 10^9$
150	1,549 8 ₂	0,503 8	1,475 ₀	—1,002 ₀
200	1,732 9 ₅	0,672 1	1,110 ₀	—0,721 0
300	2,099 2 ₀	0,909 6	0,650 0	—0,365 0
400	2,465 4 ₅	1,064 ₃	0,385 4	—0,200 3
500	2,831 7 ₀	1,170 ₅	0,231 8	—0,118 5
600	3,197 9 ₅	1,248 ₆	0,122 0	—0,056 8
700	3,564 2 ₀	1,306 ₁	0,058 0	—0,031 2
800	3,930 4 ₅	1,347 ₈	0,020 0	—0,016 0

TABLEAU II

Valeur des coefficients de :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B\rho + C_e\rho^2 + D_e\rho^3 + E_e\rho^4 + \dots$$

Temp. °C	B · 10 ³	C _e · 10 ⁶	D _e · 10 ⁹	E _e · 10 ¹²
150	0,503 8	2,535	1,505	6,44
200	0,672 1	2,393	2,728	2,86
300	0,909 6	2,182	3,792	—
400	1,064 ₃	2,083	3,755	—
500	1,170 ₅	2,003	3,636	—
600	1,248 ₆	1,945	3,450	—
700	1,306 ₁	1,910	3,220	—
800	1,347 ₈	1,895	2,950	—

On remarquera qu'en ce qui concerne le développement en pressions, ce développement est toujours arrêté au terme en D_P. Ceci veut dire que le diagramme représentatif du résidu en C_P : C_P + D_P P + E_P P² + ... est, dans notre domaine expérimental, assimilable à une droite, la « dispersion expérimentale » des points autour de cette droite, étant pour presque tous les points inférieurs à $\pm \frac{1}{2000}$, atteignant pour quelques rares points expérimentaux $\frac{1}{1200}$ (en valeur relative du PV correspondant).

En ce qui concerne les développements en densité, les courbes de résidus en C_e présentent en fait une légère courbure aux températures 150° C et 200° C. On pourrait encore représenter correctement ces développements en les arrêtant au terme en D_e, mais il est nettement préférable d'admettre pour ces deux températures la présence du terme suivant en E_e.

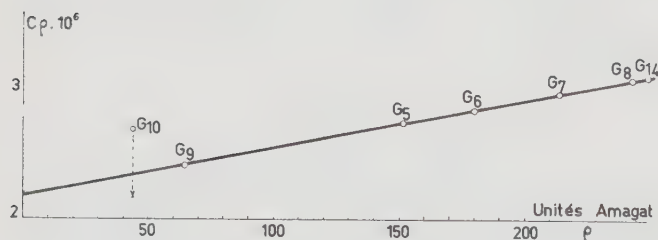


FIG. 27. — Isotherme 300° C; diagramme des résidus en : $C_e + D_e \rho + E_e \rho^2 + \dots$

Nous donnons (fig. 27) à titre d'exemple, le diagramme des résidus en C_e à la température de 300° C. On peut voir la grande dispersion graphique correspondant pour le point représentatif de la série G₁₀ (à basse densité) à un écart relatif de l'ordre de 0,07 % sur le PV expérimental.

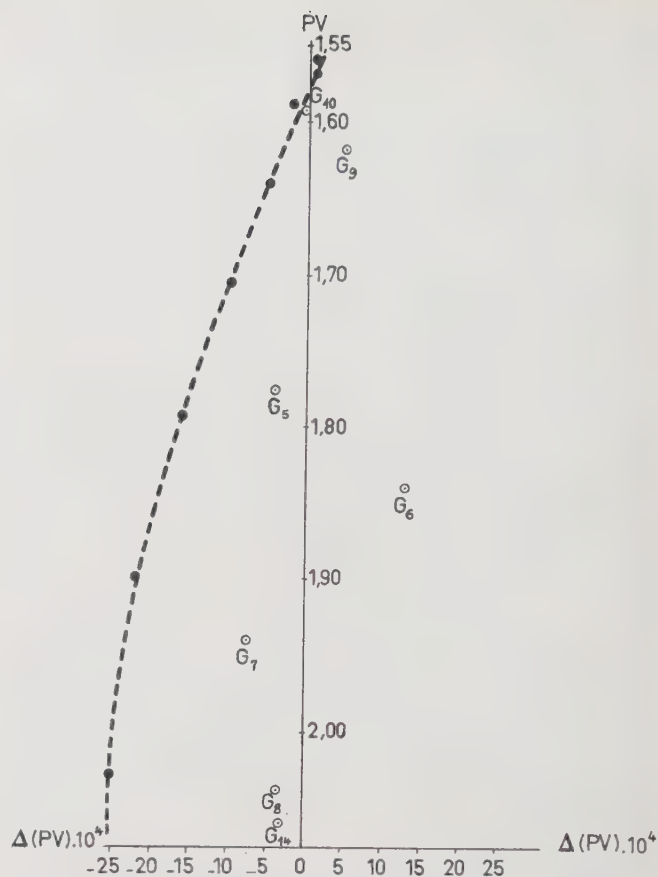


FIG. 28. — Comparaison de nos résultats et de ceux de l'Institut Van der Waals
I. - développement proposé
II. - table de Michels, Lunbeck et Wolkers
○ G - points expérimentaux Saurel (L.H.P.)

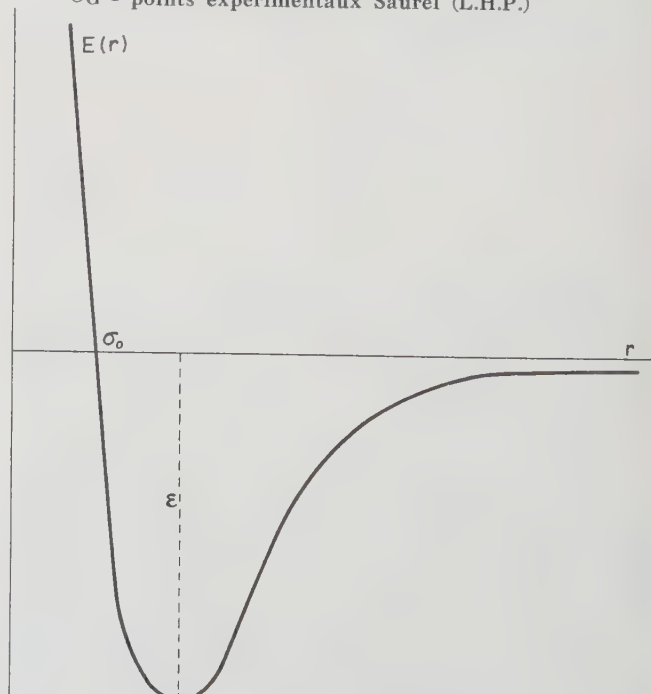


FIG. 29. — Courbe représentative du potentiel d'interaction moléculaire

Tables récapitulatives

Les tableaux III et IV donnent, d'une part, les valeurs des densités et des produits PV

TABLEAU III

Temp. °C	10 atm.			40 atm.			70 atm.			100 atm.		
	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$
150	6,430 ₉	1,555 ₀	1,003 ₃	25,44 ₀	1,572 ₃	1,014 ₅	43,97 ₀	1,592 ₀	1,027 ₂	61,96 ₂	1,613 ₉	1,041 ₃
200	5,747 ₈	1,739 ₈	1,004 ₀	22,70 ₇	1,761 ₆	1,016 ₅	39,21 ₁	1,785 ₂	1,030 ₂	55,23 ₃	1,810 ₅	1,044 ₈
300	4,742 ₉	2,108 ₄	1,004 ₄	18,72 ₁	2,136 ₆	1,017 ₈	32,31 ₉	2,165 ₉	1,031 ₈	45,53 ₁	2,196 ₃	1,046 ₃
400	4,038 ₆	2,476 ₁	1,004 ₃	15,94 ₅	2,508 ₆	1,017 ₅	27,54 ₀	2,541 ₈	1,031 ₀	38,82 ₇	2,575 ₅	1,044 ₆
500	3,516 ₉	2,843 ₄	1,004 ₁	13,89 ₄	2,878 ₉	1,016 ₇	24,01 ₆	2,914 ₇	1,029 ₃	33,88 ₈	2,950 ₉	1,042 ₁
600	3,114 ₉	3,210 ₄	1,003 ₉	12,31 ₅	3,248 ₁	1,015 ₇	21,30 ₃	3,285 ₉	1,027 ₅	30,08 ₄	3,324 ₀	1,039 ₄
700	2,795 ₄	3,577 ₃	1,003 ₇	11,06 ₀	3,616 ₅	1,014 ₇	19,14 ₇	3,655 ₉	1,025 ₇	27,06 ₁	3,695 ₄	1,036 ₈
800	2,535 ₆	3,943 ₉	1,003 ₄	10,03 ₉	3,984 ₄	1,013 ₇	17,39 ₁	4,024 ₉	1,024 ₀	24,59 ₈	4,065 ₄	1,034 ₃

Temp. °C	200 atm.			300 atm.			400 atm.			500 atm.		
	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$
150	117,5 ₄	1,701 ₆	1,097 ₉	166,0 ₅	1,806 ₇	1,165 ₇	207,9 ₉	1,923 ₂	1,240 ₉	244,4 ₇	2,045 ₂	1,319 ₆
200	104,6 ₆	1,911 ₀	1,102 ₇	148,8 ₈	2,015 ₀	1,162 ₈	187,5 ₁	2,133 ₂	1,231 ₀	221,5 ₉	2,256 ₄	1,302 ₁
300	86,79 ₈	2,304 ₂	1,097 ₇	123,9 ₃	2,420 ₇	1,153 ₂	157,2 ₅	2,543 ₇	1,211 ₇	187,2 ₀	2,670 ₉	1,272 ₃
400	74,29 ₁	2,692 ₁	1,091 ₉	106,6 ₁	2,814 ₀	1,141 ₄	136,0 ₅	2,940 ₀	1,192 ₅	162,9 ₂	3,069 ₀	1,244 ₈
500	65,06 ₀	3,074 ₁	1,085 ₆	93,73 ₅	3,200 ₅	1,130 ₂	120,1 ₄	3,329 ₄	1,175 ₈	144,5 ₁	3,460 ₀	1,221 ₉
600	57,93 ₆	3,452 ₁	1,079 ₅	83,75 ₂	3,582 ₀	1,120 ₁	107,7 ₂	3,713 ₃	1,161 ₁	130,0 ₂	3,845 ₆	1,202 ₅
700	52,25 ₃	3,827 ₅	1,073 ₉	75,75 ₀	3,960 ₄	1,111 ₂	97,70 ₆	4,093 ₉	1,148 ₆	118,2 ₆	4,227 ₉	1,186 ₂
800	47,61 ₁	4,200 ₇	1,068 ₈	69,18 ₅	4,336 ₂	1,103 ₂	89,45 ₁	4,471 ₇	1,137 ₇	108,5 ₂	4,607 ₄	1,172 ₂

Temp. °C	600 atm.			700 atm.			800 atm.			900 atm.		
	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	d_A	PV	$z = \frac{PV}{RT}$
150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	252,0 ₉	2,380 ₁	1,373 ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	214,2 ₈	2,800 ₁	1,333 ₉	238,9 ₇	2,929 ₂	1,395 ₄	—	—	—	—	—	—
400	187,5 ₂	3,199 ₆	1,297 ₈	210,1 ₇	3,330 ₇	1,351 ₀	231,1 ₄	3,461 ₁	1,403 ₈	250,7 ₂	3,589 ₇	1,456 ₀
500	167,0 ₅	3,591 ₇	1,268 ₄	187,9 ₈	3,723 ₈	1,315 ₀	207,5 ₀	3,855 ₅	1,361 ₅	225,7 ₈	3,986 ₂	1,407 ₇
600	150,8 ₀	3,978 ₇	1,244 ₁	170,0 ₂	4,112 ₂	1,285 ₉	188,4 ₂	4,245 ₇	1,327 ₆	205,5 ₇	4,379 ₀	1,369 ₃
700	137,5 ₅	4,362 ₀	1,223 ₈	155,6 ₈	4,496 ₃	1,261 ₅	172,7 ₇	4,630 ₃	1,299 ₁	188,9 ₁	4,764 ₁	1,336 ₇
800	126,5 ₀	4,742 ₉	1,206 ₇	143,1 ₇	4,889 ₂	1,243 ₉	159,0 ₆	5,029 ₇	1,279 ₇	174,8 ₃	5,148 ₀	1,309 ₈

Temp. °C	10 amagats			20 amagats			40 amagats			60 amagats		
	P	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	P	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	P	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	P	PV	$z = \frac{PV}{RT}$
150	15,58 ₀	1,558 ₀	1,005 ₃	31,34 ₀	1,567 ₀	1,011 ₁	63,50 ₀	1,587 ₅	1,024 ₃	96,68 ₄	1,611 ₄	1,039 ₈
200	17,45 ₀	1,745 ₀	1,007 ₀	35,15 ₈	1,757 ₉	1,014 ₄	71,46 ₀	1,786 ₅	1,030 ₉	109,1 ₃	1,818 ₈	1,049 ₅
300	21,18 ₈	2,118 ₈	1,009 ₃	42,78 ₆	2,139 ₃	1,019 ₁	87,34 ₄	2,183 ₆	1,040 ₂	133,9 ₂	2,232 ₀	1,063 ₃
400	24,92 ₂	2,492 ₂	1,010 ₉	50,40 ₂	2,520 ₁	1,022 ₁	103,1 ₇	2,579 ₂	1,046 ₁	158,6 ₀	2,643 ₄	1,072 ₂
500	28,65 ₄	2,865 ₄	1,011 ₉	58,00 ₆	2,900 ₃	1,024 ₂	118,9 ₆	2,974 ₀	1,050 ₃	183,1 ₉	3,053 ₂	1,078 ₂
600	32,38 ₅	3,238 ₅	1,012 ₇	65,60 ₈	3,280 ₄	1,025 ₈	134,7 ₃	3,368 ₃	1,053 ₃	207,7 ₄	3,462 ₃	1,082 ₇
700	36,11 ₄	3,611 ₄	1,013 ₃	73,20 ₂	3,660 ₁	1,026 ₉	150,4 ₈	3,762 ₀	1,055 ₅	232,2 ₃	3,870 ₅	1,085 ₉
800	39,84 ₂	3,984 ₂	1,013 ₇	80,79 ₀	4,039 ₅	1,027 ₇	166,2 ₀	4,155 ₀	1,057 ₁	256,6 ₆	4,277 ₆	1,088 ₃

°C Temp.	80 amagats			100 amagats			120 amagats			140 amagats		
	P	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	P	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	P	PV	$z = \frac{PV}{RT}$	P	PV	$z = \frac{PV}{RT}$
150	131,1 ₂	1,639 ₀	1,057 ₆	167,0 ₅	1,670 ₅	1,077 ₉	204,7 ₄	1,706 ₂	1,100 ₉	244,5 ₀	1,746 ₄	1,126 ₈
200	148,4 ₂	1,855 ₃	1,070 ₆	189,6 ₁	1,896 ₁	1,094 ₂	232,9 ₉	1,941 ₆	1,120 ₄	278,9 ₁	1,992 ₂	1,149 ₆
300	182,8 ₂	2,285 ₃	1,088 ₇	234,3 ₉	2,343 ₉	1,116 ₆	288,9 ₆	2,408 ₀	1,147 ₁	346,9 ₃	2,478 ₁	1,180 ₅
400	217,0 ₄	2,713 ₀	1,100 ₄	278,8 ₅	2,788 ₅	1,131 ₀	344,4 ₄	2,870 ₃	1,164 ₂	414,2 ₅	2,958 ₉	1,200 ₁
500	251,0 ₇	3,138 ₄	1,108 ₃	323,0 ₂	3,230 ₂	1,142 ₇	399,4 ₇	3,328 ₉	1,175 ₆	480,9 ₁	3,435 ₁	1,213 ₁
600	285,0 ₂	3,562 ₈	1,114 ₁	367,0 ₅	3,670 ₅	1,147 ₈	454,2 ₈	3,785 ₇	1,183 ₈	547,2 ₉	3,909 ₂	1,222 ₄
700	318,8 ₉	3,986 ₁	1,118 ₄	410,9 ₃	4,109 ₃	1,152 ₉	508,8 ₈	4,240 ₇	1,189 ₈	613,3 ₃	4,380 ₉	1,229 ₁
800	352,6 ₃	4,407 ₉	1,121 ₅	454,6 ₃	4,546 ₃	1,156 ₇	563,2 ₁	4,693 ₄	1,194 ₁	678,9 ₉	4,849 ₉	1,233 ₉

[illegible]

(en unités amagat) en fonction des valeurs « rondes » des pressions et des températures, d'autre part les valeurs des produits PV (en unités amagat) et des pressions en atmosphères, en fonction des valeurs rondes des densités amagat et des températures. Ces tableaux portent également les valeurs du facteur de compressibilité $z = \frac{PV}{RT}$ (nombre sans dimension).

Bien que nos mesures aient été conduites jusqu'à 1 000° C, nous avons arrêté ces tableaux à la température de 800° C, car les résultats à 1 000° C n'étaient pas en nombre suffisant pour déterminer sûrement les coefficients C et D de nos développements par la méthode générale des résidus. Par souci d'homogénéité, nous avons préféré ne pas tabuler des valeurs qui ne pouvaient être calculées que sur des interpolations polynomiales basées sur un nombre de points expérimentaux insuffisant. Les valeurs des PV à 1 000° C figurent cependant sur les graphiques des figures 25 et 26. Nous les tabulerons à la fin de ce chapitre par une autre méthode.

Compressibilité isotherme

Le tableau V donne les valeurs des coefficients de la formule permettant de calculer $\frac{dV}{dP}$ (à partir de

$\frac{dV}{dP} = -\frac{RT}{P^2} + C + 2DP + \dots$). Le tableau VI donne les valeurs calculées pour le coefficient de compressibilité isotherme $-\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_T$

Il faut souligner que ces valeurs proviennent d'une simple dérivation des développements en pression, sans aucun lissage. Elles ne constituent qu'un ordre de grandeur. Elles permettront cependant, connaissant les petites variations de densité au cours d'une série de mesures, de calculer les corrections

TABLEAU V

$$\frac{dV}{dP} = \frac{A'}{P^2} + B' + C'P$$

Valeurs des coefficients : A', B' et C'

°C	A'	B'·10 ⁶	C'·10 ⁹
150	— 1,549 8 ₂	+ 1,475 0	— 2,004
200	— 1,732 9 ₅	+ 1,110 0	— 1,442
300	— 2,099 2 ₀	+ 0,650 0	— 0,730
400	— 2,465 4 ₅	+ 0,385 4	— 0,401
500	— 5,831 7 ₀	+ 0,231 8	— 0,237
600	— 3,197 9 ₅	+ 0,122 0	— 0,114
700	— 3,564 2 ₀	+ 0,058 0	— 0,062
800	— 2,930 4 ₅	+ 0,020 0	— 0,032

correspondantes de pression et de transformer immédiatement la courbe expérimentale (P.T.) représentative de la série de mesures en une isochore réelle, au cours de l'étude ultérieure plus poussée de l'azote.

Nous avons, à titre de vérification, appliqué cette technique à nos points expérimentaux. Les points d'une même série, ainsi corrigés, s'alignent bien dans le diagramme (PV, P) sur la droite correspondant à la densité de remplissage, avec une dispersion de l'ordre de quelques 0,01 %.

Ecarts entre les points expérimentaux et les valeurs prévues par nos développements.

Les points expérimentaux se répartissent autour des courbes représentatives de nos développements, avec une dispersion relative nettement inférieure dans la grande majorité des cas à 0,05 %, au maximum de l'ordre de 0,09 à 0,08 %, sauf pour un point à 1 000° C où l'écart atteint 0,2 %.

TABLEAU VI

$$\text{Compressibilité isotherme : } \beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_T$$

Valeurs de : — $\beta_T \cdot 10^3$

atm. °C	10	40	70	100	200	300	400	500	600	700	800	900
150	99,6 ₆	24,6 ₁	13,8 ₅	9,52 ₅	4,42 ₈	2,71 ₄	1,88 ₄	1,40 ₆	—	—	—	—
200	99,6 ₀	24,5 ₇	13,8 ₃	9,51 ₈	4,45 ₆	2,76 ₆	1,93 ₁	1,45 ₀	1,15 ₂	—	—	—
300	99,5 ₆	24,5 ₅	13,8 ₃	9,53 ₂	4,51 ₁	2,83 ₇	2,00 ₇	1,51 ₉	1,20 ₄	0,990 ₅	—	—
400	99,5 ₇	24,5 ₆	13,8 ₅	9,55 ₉	4,55 ₇	2,89 ₂	2,06 ₆	1,57 ₇	1,25 ₇	1,03 ₅	0,875 ₅	0,757 ₀
500	99,5 ₉	24,5 ₉	13,8 ₇	9,58 ₉	4,59 ₄	2,93 ₄	2,11 ₀	1,62 ₁	1,29 ₇	1,07 ₄	0,909 ₃	0,785 ₀
600	99,6 ₁	24,6 ₁	13,9 ₀	9,61 ₇	4,62 ₆	2,96 ₉	2,14 ₅	1,65 ₅	1,33 ₁	1,10 ₂	0,935 ₇	0,807 ₅
700	99,6 ₃	24,6 ₄	13,9 ₃	9,64 ₄	4,65 ₃	2,91 ₈	2,17 ₃	1,68 ₃	1,35 ₉	1,13 ₀	0,960 ₇	0,830 ₈
800	99,6 ₆	24,6 ₆	13,9 ₅	9,66 ₈	4,67 ₈	3,02 ₁	2,19 ₇	1,70 ₆	1,38 ₁	1,14 ₉	0,977 ₇	0,849 ₉

Vérification pour la densité 100 amagats.

La zone entourant la densité 100 amagats est dépourvue de points expérimentaux. Nous avons, à titre de vérification, calculé pour les valeurs des pressions portées dans le tableau VII, à 100 amagats, et aux diverses températures de tabulation, les valeurs des produits PV, à l'aide du développement en pression, et nous les avons, dans ce tableau, comparées aux valeurs du produit PV relevées dans le tableau IV. On devrait retrouver, si les deux développements en pression et densité étaient rigoureusement exacts, les mêmes valeurs de PV. On voit que la concordance est, en fait, très satisfaisante.

TABLEAU VII

Temp. °C	Pression atm.	PV calculé	PV table
150	167,0 ₅	1,670 ₅	1,670 ₅
200	189,6 ₁	1,895 ₄	1,896 ₁
300	234,3 ₉	2,343 ₄	2,343 ₉
400	278,8 ₅	2,787 ₉	2,788 ₅
500	323,0 ₂	3,230 ₀	3,230 ₂
600	367,0 ₅	3,669 ₉	3,670 ₅
700	410,9 ₃	4,110 ₀	4,109 ₃
800	454,6 ₃	4,547 ₂	4,546 ₃

5. — COMPARAISON
AVEC LES DONNÉES DE LA LITTÉRATURE

Il n'existe pas à notre connaissance de données expérimentales couvrant la totalité du domaine de mesures exploré dans ce travail. Les principaux éléments de comparaison à notre disposition sont :

a) Jusqu'à 150° C et 6 000 atm, les tables de l'Institut Van der Waals [26] publiées par Michels et ses collaborateurs, basées sur les travaux de ce laboratoire jusqu'à 3 000 atm.

b) Une compilation de J. Otto [27], basée sur les travaux de Holborn et Otto [4] jusqu'à 400° C et 100 atm et de Bartlett et coll. [5] jusqu'à 400° C et 1 000 atm.

c) Les tables théoriques, comme celles du National Bureau of Standards [25] ou de Ibele et Hall [28].

Comparaison avec les tables de l'Institut Van der Waals.

La figure 28 résume cette comparaison à 150° C. Elle montre d'abord la dispersion de nos points expérimentaux par rapport aux valeurs calculées par notre développement, qui sont représentées par l'axe vertical. Cette dispersion est de l'ordre de 0,03 % à 0,04 %, sauf en ce qui concerne le point G₆, écarté

de 0,07 %. La figure montre également qu'il y a un écart croissant entre les tables [26] et notre table, écart qui tend à se stabiliser semble-t-il vers des PV de l'ordre de 2,1 amagats. Il est à ce moment de 0,12 %. On peut enfin constater, que mis à part G₆, manifestement défectueux, l'écart de nos points expérimentaux et des tables de l'Institut Van der Waals est au maximum de l'ordre de 0,1 % (Séries G₈ et G₁₄).

Comparaison avec les tables du National Bureau of Standards.

Ces tables sont établies pour des pressions maximales de 100 atm. La comparaison résumée dans le tableau VIII montre un excellent accord.

Comparaison avec les tables de J. Otto [27].

Le tableau VIII résume cette comparaison. L'accord est très satisfaisant entre nos valeurs et celles correspondant aux mesures de Holborn et Otto, mais beaucoup moins satisfaisant dans le domaine de pressions correspondant aux mesures de Bartlett. On relève des écarts de l'ordre de 0,6 %. Il y aurait là une source d'inquiétude en ce qui concerne la valeur de nos mesures si nous ne savions que les causes d'erreurs dans la méthode de Bartlett sont au moins aussi importantes que dans notre méthode. Une comparaison des valeurs tirées des publications de Bartlett et Wouters, à 50° C et 100° C révèle des écarts très importants dans le même sens que les écarts entre les valeurs de Bartlett et les nôtres.

6. — EXAMEN DES COEFFICIENTS
DE NOS DÉVELOPPEMENTS

A) Coefficients B

Les valeurs de B₀ = B_P = B adoptées pour nos développements sont, nous l'avons dit, celles des tables du National Bureau of Standards, adoptées de préférence à celles des tables de Ibele et Hall [28] uniquement parce qu'elles étaient plus récentes. Dans les deux recueils de tables cités, les valeurs de B tabulées sont établies à partir des résultats expérimentaux connus, par extrapolation à l'aide des travaux théoriques de Bird et Spotz [29] basés sur l'emploi d'un modèle de potentiel 6-12 (Lennard-Jones).

Le tableau IX établit que les valeurs du National Bureau of Standards et de Ibele et Hall sont, en fait, sensiblement différentes. Ceci s'explique comme suit : désignons par σ_0 l'abscisse du point où la courbe (potentiel intermoléculaire/distance intermoléculaire) représentée par la figure 29, coupe l'axe des abscisses ; désignons par ϵ la profondeur du minimum de la courbe ; le potentiel intermoléculaire est, d'après Lennard-Jones :

$$E(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right]$$

TABLEAU VIII

*Comparaison entre les tables du National Bureau of Standards
et celles du Laboratoire des Hautes Pressions*

Temp. °C	10 atm.		40 atm.		70 atm.		100 atm.	
	PV L.H.P.	PV N.B.S.	PV L.H.P.	PV N.B.S.	PV L.H.P.	PV N.B.S.	PV L.H.P.	PV N.B.S.
150	1,555	1,555	1,572	1,572	1,592	1,592	1,614	1,614
200	1,740	1,740	1,762	1,762	1,785	1,785	1,811	1,811
300	2,108	2,108	2,137	2,137	2,166	2,166	2,196	2,197
400	2,476	2,476	2,509	2,509	2,542	2,542	2,576	2,577
500	2,843	2,843	2,879	2,879	2,915	2,916	2,951	2,952
600	3,210	3,209	3,248	3,246	3,286	3,284	3,324	3,323
700	3,577	3,575	3,617	3,615	3,656	3,655	3,695	3,695
800	3,944	3,942	3,984	3,983	4,025	4,024	4,065	4,065

Comparaison entre les tables d'Otto et celles du Laboratoire des Hautes Pressions

Temp. °C	40 atm.		100 atm.		200 atm.		400 atm.		600 atm.		800 atm.	
	PV L.H.P.	PV OTTO	PV L.H.P.	PV OTTO	PV L.H.P.	PV OTTO	PV L.H.P.	PV OTTO	PV L.H.P.	PV OTTO	PV L.H.P.	PV OTTO
150	1,572	1,572	1,614	1,614	1,702	1,700	1,923	1,920	—	—	—	—
200	1,762	1,762	1,811	1,811	1,911	1,912	2,133	2,146	2,380	2,396	—	—
300	2,137	2,137	2,196	2,196	2,304	2,313	2,544	2,551	2,800	2,804	—	—
400	2,509	2,508	2,576	2,575	2,692	2,697	2,940	2,945	3,200	3,198	3,461	3,459

Bird et Spotz écrivent les deuxième et troisième coefficients sous la forme :

$$B(T) = b_0 B^*(\tau), \quad C(T) = b_0^2 C^*(\tau)$$

où b_0 et τ sont définis par :

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma_0^3, \quad \tau = \frac{K}{\varepsilon} T$$

où : N = nombre d'Avogadro ; K = constante de Boltzmann, et T = température en degrés K.

Les fonctions $B^*(\tau)$ et $C^*(\tau)$ de la température réduite τ sont tabulées par Bird et Spotz.

La différence entre les valeurs de B des tables du National Bureau of Standards et de Ibele et Hall provient simplement de la différence des valeurs

adoptées pour les quantités σ_0 et ε .

Ibele et Hall ont adopté : $\frac{\varepsilon}{K} = 95,36^\circ \text{ K}$; $b_0 =$

64,13 cm³/mole.

Le National Bureau of Standards a récemment donné les valeurs ⁽¹⁾ :

$$\frac{\varepsilon}{K} = 95,93^\circ \text{ K} ; \quad b_0 = 63,40 \text{ cm}^3/\text{mole}.$$

(1) Ces valeurs sont indiquées par S. Friedman, du National Bureau of Standards [30]. Les valeurs des $B(T)$ tabulées dans le recueil du National Bureau of Standards [25] l'ont

plus vraisemblablement été à partir de $\frac{\varepsilon}{K} = 95,42^\circ \text{ K}$ et $b_0 = 63 \text{ cm}^3/\text{mole}$, valeurs indiquées dans un article de Woolley [31].

TABLEAU IX

*Comparaison
entre les tables du National Bureau of Standards
et celles de Ibele et Hall*

Pressions en atmosphères et densités en amagats

Temp. °C	B. 10 ³ N.B.S.	B. 10 ³ I.H.	B. 10 ³ I.H. — B. 10 ³ N.B.S.	B. 10 ³ I.H. B. 10 ³ N.B.S.
150	0,503 8	0,512 6	0,008 8	1,017
200	0,672 1	0,685 6	0,013 5	1,020
300	0,909 6	0,923 7	0,014 1	1,015
400	1,064 3	1,082 8	0,018 5	1,017
500	1,170 5	1,192 2	0,021 7	1,019
600	1,248 6	1,270 8	0,022 2	1,018
700	1,306 1	1,328 3	0,022 2	1,017
800	1,347 8	1,372 6	0,024 8	1,018
1 000	1,407 4	1,431 1	0,023 7	1,017

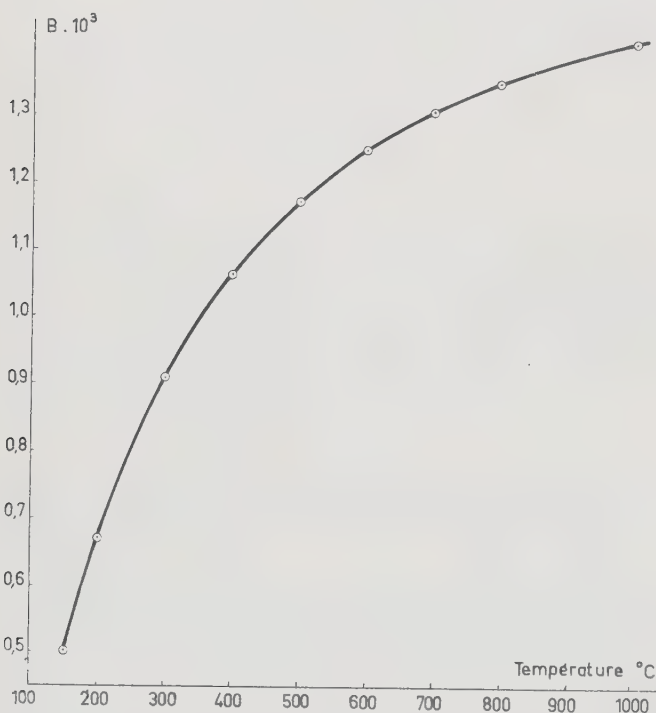


FIG. 30. — Valeurs du coefficient B (N.B.S.)
des développements représentatifs

$$PV = RT + BP + C_P P^2 + D_P P^3 + \dots$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B_Q + C_Q Q^2 + D_Q Q^3 + \dots$$

(pressions en atmosphères, densités en unités amagat)

La figure 30 donne l'allure de la courbe représentative de B pour les valeurs des tables du National Bureau of Standards que nous avons adoptées (aux températures plus élevées, B passerait par un maximum, puis décroîtrait).

Essai de détermination expérimentale de B.

Nous avons cependant tenté pour les isothermes 500, 600 et 700° C, une détermination de B, d'après nos deux valeurs inférieures en densité (22 et 43 amagats). Il va de soi que ceci n'est signalé qu'à titre indicatif et ne peut avoir la prétention d'être une détermination expérimentale précise de B. Les valeurs ainsi trouvées pour B_P et B_Q sur les courbes de résidus en B sont reportées dans le tableau X.

TABLEAU X

*Comparaison entre les valeurs de B déterminées
au Laboratoire des Hautes Pressions
et celles données par le National Bureau of Standards
et les tables d'Ibèle et Hall*

Temp. °K	B _P L.H.P.	B _Q L.H.P.	B _Q N.B.S.	B _Q I.H.
500	1,199	1,199	1,170 ₅	1,19 ₂
600	1,247	1,246	1,248 ₆	1,270 ₈
700	1,330	1,335	1,306 ₁	1,328 ₃

On remarquera à 500 et 600° C un bon accord entre les valeurs de B_Q et B_P déterminées. A 700° C, l'accord est moins satisfaisant, ce qui signifie qu'un des deux points utilisés, au moins, est entaché d'une légère erreur.

B) Coefficients C_P et C_Q

Les valeurs de C_P et C_Q des tableaux I et II ne sont évidemment valables que si l'on adopte les valeurs de B du National Bureau of Standards. Si ces valeurs de B sont correctes et si la détermination de C_P et C_Q donne les vraies valeurs du développement du viriel on doit avoir la relation C_Q = C_PRT + B_P. Le tableau XI permet de comparer les valeurs de C_Q prévues par cette formule à partir de C_P, aux valeurs de C_Q déterminées directement par la méthode des résidus. L'accord est satisfaisant.

Nous pensons que si les valeurs de C_P et C_Q déterminées dans ce mémoire ne peuvent prétendre représenter exactement les valeurs du troisième coefficient du viriel, par suite d'un nombre de points expérimentaux et d'une précision encore insuffisants,

TABLEAU XI

Temp. °C	$C_e \cdot 10^6$ Exp. Saurel	$C_P \cdot 10^6$ Exp. Saurel	$C_e \cdot 10^6$ calculé à partir de C_P
150	2,535	1,475 0	2,539
200	2,393	1,110 0	2,375
300	2,182	0,650 0	2,192
400	2,083	0,385 4	2,083
500	2,003	0,231 8	2,026
600	1,945	0,122 0	1,949
700	1,910	0,058 0	1,913
800	1,895	0,020 0	1,895

elles doivent cependant représenter un ordre de grandeur assez proche de la réalité, pour autant que les valeurs adoptées pour le second coefficient B soient correctes. Il est donc nécessaire de vérifier rapidement ces valeurs de B.

Il ne nous semble donc pas encore possible de mener ici une discussion quantitative valable de nos valeurs de C_P et C_e . Nous avons cependant cal-

culé pour $\frac{\varepsilon}{K} = 95,93^\circ \text{K}$ et $b_0 = 63,40 \text{ cm}^3/\text{mole}$, les

valeurs de C_e correspondant à diverses valeurs de la température réduite (tableau XII) et nous les avons reportées, ainsi que les valeurs expérimentales, sur la figure 33 qui reproduit un graphique des tables de Ibele et Hall. L'allure générale de notre courbe expérimentale des C_e semble satisfaisante. Notre courbe prolonge assez bien les déterminations expérimentales récentes de l'Institut Van der Waals.

TABLEAU XII

τ	Temp. °K	Temp. °C	C_e Saurel	C_e calculé*	Δ
4,4	422,09	148,93	2,536	2,572	0,036
4,9	470,06	196,90	2,402	2,530	0,128
6	575,68	300,52	2,182	2,464	0,282
7	671,51	398,35	2,083	2,416	0,333
8	767,44	494,28	2,007	2,372	0,365
9	863,37	590,21	1,950	2,330	0,380
10	959,30	686,14	1,913	2,291	0,378

(*) Valeurs de C_e calculées pour : $\frac{\varepsilon}{K} = 95,93^\circ \text{K}$; $b_0 = 63,40 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

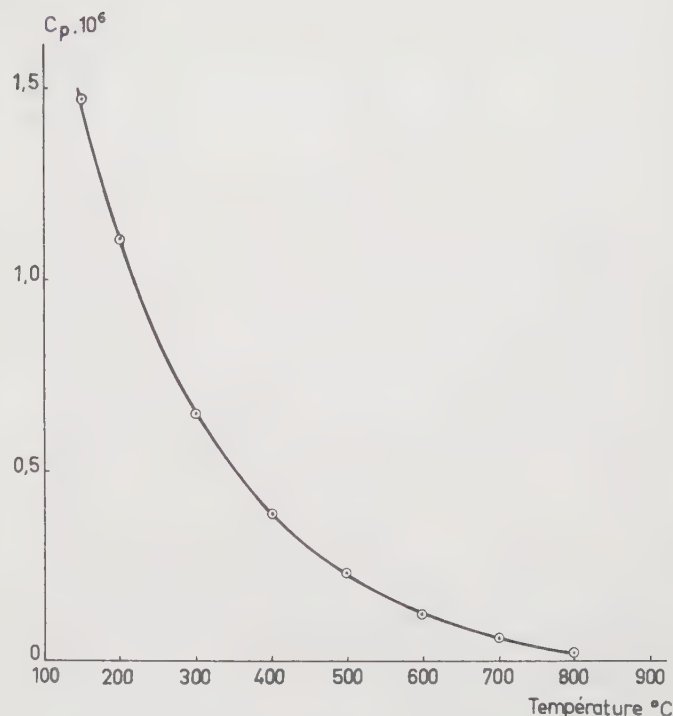


FIG. 31. — Valeurs du coefficient C_P du développement représentatif :

$$PV = RT + BP + C_P P^2 + D_P P^3 + \dots$$

(pressions en atmosphères, densités en unités amagat)

Elle est beaucoup plus régulière que la courbe relative aux déterminations de Holborn et Otto.

Les valeurs de C_e calculées à partir des deux groupes de valeurs de σ_0 et $\frac{\varepsilon}{K}$ indiquées ci-dessus,

sont assez voisines à haute température. On peut donc retenir cet aspect qualitatif des résultats (1). Les valeurs de C_e déterminées par l'expérience sont inférieures à celles déterminées par les calculs basés sur des modèles à potentiel 6-12 (Lennard-Jones).

Pour expliquer qualitativement cet écart deux possibilités s'offrent à l'esprit :

a) Aux températures élevées l'énergie cinétique des molécules est très élevée et, par suite, au moment des rencontres entre molécules il peut y avoir une interpénétration importante. Par conséquent, la forme donnée au terme répulsif (prépondérant pour les courtes distances d'approche) et très importante. Or il est notoire que la forme en $\left(\frac{1}{r}\right)^{12}$ a été adoptée par Lennard-Jones pour des raisons de facilité de calculs. On sait que d'autres formes du terme répulsif

(1) Ceci est également vrai pour les valeurs : $\frac{\varepsilon}{K} = 95,42^\circ \text{K}$ et $b_0 = 63 \text{ cm}^3/\text{mole}$.

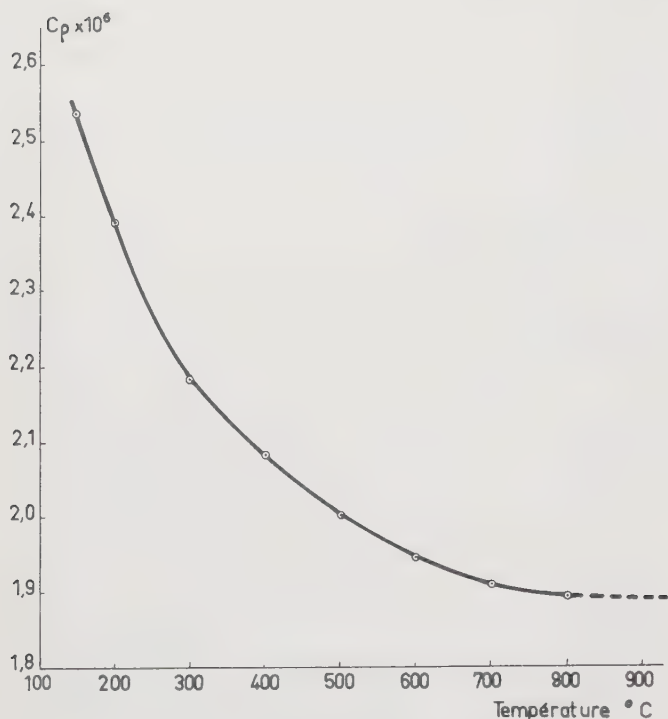


FIG. 32. — Valeurs du coefficient C_p du développement représentatif :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B_0 + C_0 \varrho^2 + D_0 \varrho^3 + \dots$$

(pressions en atmosphères, densités en unités amagat)

ont été proposées $\left[\left(\frac{1}{r}\right)^9, \left(\frac{1}{r}\right)^{10}, \dots\right]$, potentiels exponentiel. Si les mesures ultérieures confirmaient ce décalage entre les C_0 théoriques et expérimentaux, il y aurait lieu d'étudier systématiquement la validité de ces divers termes répulsifs.

b) Nous avons étudié l'azote, nous l'avons dit, pour des raisons pratiques pendant la période de mise au point de l'installation. Il est certain que la « forme » de la molécule d'azote ne facilite pas l'interprétation théorique des résultats. On peut en effet mettre en cause, non seulement la forme du terme répulsif, mais également les valeurs de σ_0 et ε . Si, pour une molécule sphérique, σ_0 et ε sont bien définis, pour l'azote, les valeurs adoptées représentent les valeurs moyennes de la distance d'énergie nulle et la profondeur du potentiel. Ces valeurs moyennes (par rapport aux orientations) sont valables dans le cas d'une interaction de deux molécules mais ne le sont peut-être plus quand on considère des interactions de plusieurs molécules.

C) Coefficients D_p D_0 E_0

Ils doivent surtout être considérés dans l'état actuel des mesures, comme des coefficients de termes résiduels. Il faut souligner la forme assez curieuse

de la courbe représentative de D_0 (fig. 35). La partie montante de la courbe correspond à l'existence d'un terme E_0 dans le développement. Elle correspond également à la portion de grande pente de la courbe des C_0 (fig. 32). Il semble prématuré de discuter plus longuement la forme de cette courbe. Soulignons cependant que la forme de la courbe des D_0 des développements construits sur le B de Ibele et Hall est la même. De plus, il faut remarquer que le maximum de la courbe se situe à une température correspondant très sensiblement à la température du maximum de la fonction $\frac{B}{T}$.

7. — REPRÉSENTATION EMPIRIQUE DE NOS RÉSULTATS

La représentation isotherme mathématique des mesures de PVT peut être envisagée de deux manières :

a) On ne distingue pas dans l'étude des forces d'interaction moléculaire l'action proprement dite des forces d'attraction de celle des forces de répulsion. On les englobe dans un potentiel $\varphi(r)$ dont dérivent les forces d'interaction moléculaire, la prépondérance de la force attractive ou répulsive dépendant de la valeur de la distance moléculaire.

Nous avons vu que ceci conduisait à une représentation :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots$$

Les coefficients du viriel $B(T)$, $C(T)$, ..., uniquement fonctions de la température, représentent les interactions possibles de 2, 3, ... molécules. Ils sont, pour un type de potentiel donné, tabulés dans la littérature (nous venons de voir que le $C(T)$ calculé par un potentiel 6-12 était plus grand que le terme expérimental correspondant). La représentation par

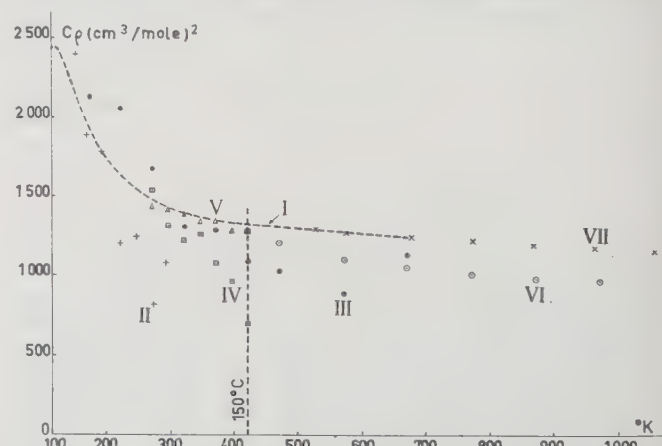


FIG. 33. — Troisième coefficient de l'azote

- I. - courbe théorique Hall et Ibele
- II. - valeurs Onnes et Urk
- III. - valeurs Holborn et Otto
- IV. - valeurs Michels, Wouters et De Boer
- V. - valeurs Otto, Michels et Wouters
- VI. - valeurs expérimentales L.H.P. (3^e coefficient en densité)
- VII. - valeurs théoriques ($\frac{\varepsilon}{K} = 95,93$; $b_0 = 63,40$ cm³/mole)

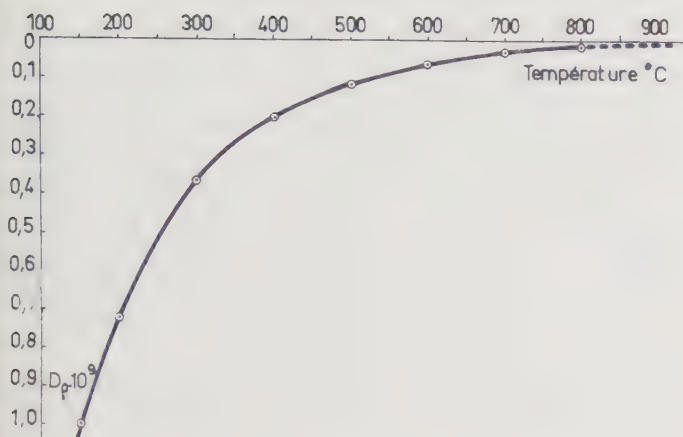


FIG. 34. — Valeurs du coefficient D_P
(terme résiduel) du développement représentatif :
 $PV = RT + BP + C_P P^2 + D_P P^3 + \dots$
(pressions en atmosphères, densités en unités amagat)

développements de nos résultats correspond à cette conception, les coefficients étant uniquement fonction de T .

b) On peut considérer que les molécules se comportent comme des sphères rigides, élastiques, impénétrables, soumises à des forces attractives à dis-

tance, les seules forces répulsives étant au moment des chocs, des forces de percussion. Ce modèle conduit au développement de Boltzmann :

$$PV = RT \left[1 + \frac{b}{V} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{V^2} + 0,2869 \frac{b^3}{V^3} - \dots \right] - \frac{a}{V}$$

dans lequel b est le « covolume » classique et le terme $\frac{a}{V^2}$ caractérise la « pression interne » du gaz. En

fait, pour obtenir une représentation correcte des faits, on est très rapidement obligé de considérer que a et b ne sont pas constants, mais fonctions de la température et de la densité, ainsi que l'a montré par exemple, une étude très détaillée du Professeur Rocard [32]. Ceci conduit à un alourdissement des calculs.

Equation de Beattie-Bridgeman

La plupart des « équations d'état » innombrables qui ont été proposées apparaissent comme des adaptations dans un domaine donné, plus ou moins empiriques, du développement de Boltzmann et principalement de la célèbre équation de Van der Waals dont le développement est approché par excès de celui dit de Boltzmann.

Il n'est pas possible d'entreprendre ici une étude critique des prévisions de ces diverses équations à la lumière des résultats d'expérience acquis dans ce mémoire. Nous ne considérerons comme exemple que l'équation de Beattie-Bridgeman parce qu'elle est

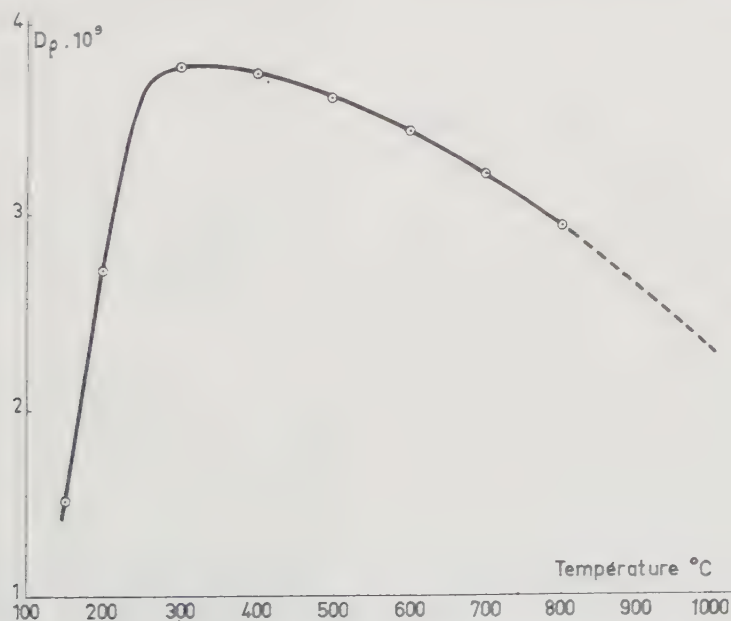


FIG. 35. — Valeurs du coefficient D_Q
(terme résiduel) du développement représentatif :
 $\frac{PV}{RT} = 1 + B_Q \varrho + C_Q \varrho^2 + D_Q \varrho^3 + \dots$
(pressions en atmosphères, densités en unités amagat)

très souvent employée et que ses coefficients sont tabulés dans la littérature pour une utilisation jusqu'à 400° C. Les calculs ont été effectués sous la forme de l'équation :

$$P = \frac{RT}{V^2} (1 - \varepsilon) (V + B) - \frac{A}{V^2}.$$

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{V}\right), \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{V}\right), \quad \varepsilon = \frac{c}{VT^3},$$

$$A_0 = 1,344 \, 5, \quad B_0 = 0,050 \, 46,$$

$$a = 0,026 \, 17, \quad b = 0,006 \, 91, \quad c = 0,42.$$

(P en atmosphères, V en litres/mol. g, T en °K).

La figure 36 donne le pourcentage, par rapport aux valeurs expérimentales, des écarts ($P_{\text{exp.}} - P_{\text{calc.}}$). L'allure des courbes nous incite à mettre sérieusement en doute les valeurs calculées à partir de cette équation aux températures et densités élevées pour les propriétés thermodynamiques. Il est d'ailleurs bien connu qu'au-dessus de 130-150 amagats, l'équation donne pour ces propriétés des résultats fantaisistes (exemple classique de l'énergie interne de CO₂). La figure 36 révèle en plus un effet de température important.

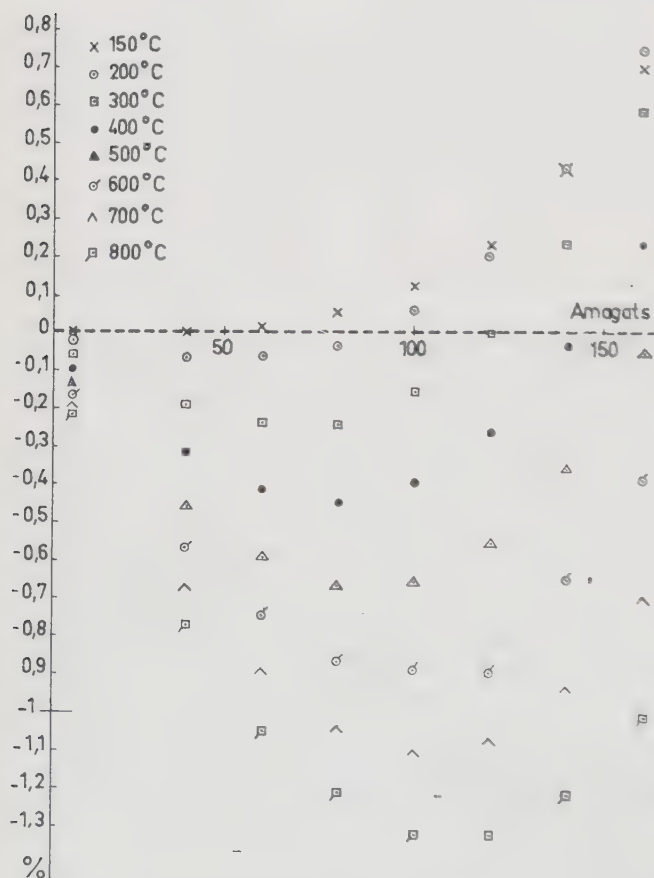


FIG. 36. — Pourcentage, par rapport aux valeurs expérimentales, des écarts :
P_{exp. Saurel} — P_{équ. Beattie-Bridgeman}.

Nouvelle forme empirique proposée.

Les diverses représentations pratiques mathématiques des PVT font appel à un empirisme certain. Nous sommes donc en droit de signaler que nos résultats expérimentaux sont, dans notre zone expérimentale, parfaitement représentés par une formule d'un type, pensons-nous, nouveau, puisqu'il s'agit uniquement de représenter ces résultats par un développement en densité, les divers coefficients du développement s'exprimant uniquement en fonction du deuxième coefficient du viriel B (tabulé de façon très serrée dans les tables du National Bureau of Standards) et de la température T.

Le graphique de la figure 37 met en évidence la relation existant entre C_ρ et B d'après nos valeurs expérimentales :

$$\sqrt{C_{\rho}} = \alpha + \beta B$$

α et β sont des coefficients déterminés sur la courbe de la figure 37, indépendants de la température et de la densité :

$$\alpha = 1,725 \, 9 \cdot 10^{-3}$$

$$\beta = -0,265 \, 3$$

Notons sur la figure 37 le décalage existant à 300° C. Ceci correspond sur la figure 32 à une modification assez brusque de la courbure.

Quant au coefficient D_ρ, il se représente très bien par une expression d'une grande simplicité :

$$D_{\rho} = 2,39 \cdot 10^{-3} \frac{B}{T}$$

Dans ces conditions, l'ensemble de nos résultats sera représenté par la relation établie empiriquement :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B\rho + [1,725 \, 9 \cdot 10^{-3} - 0,265 \, 3 B]^2 \rho^2 + 2,39 \cdot 10^{-3} \frac{B}{T} \rho^3 \quad (9)$$

B est fonction seulement de la température et est tabulé de 10 en 10 degrés centigrades dans les tables du National Bureau of Standards, ce qui permet une facile interpolation à toute température.

TABLEAU XIII

Temp. °C	B · 10 ³	exp. C _ρ · 10 ⁶	(α + β B) ² · 10 ⁶ équ. (9)	exp. D _ρ · 10 ³	2,39 · 10 ⁻³ $\frac{B}{T}$ équ. (9)
150	0,503 8	2,535	2,535	1,505	2,845
200	0,672 1	2,393	2,395	2,728	3,395
300	0,909 6	2,182	2,204	3,792	3,793
400	1,064 ₈	2,083	2,084	3,755	3,779
500	1,170 ₅	2,003	2,003	3,636	3,618
600	1,248 ₆	1,945	1,945	3,450	3,418
700	1,306 ₁	1,910	1,903	3,220	3,208
800	1,347 ₈	1,895	1,872	2,950	3,000

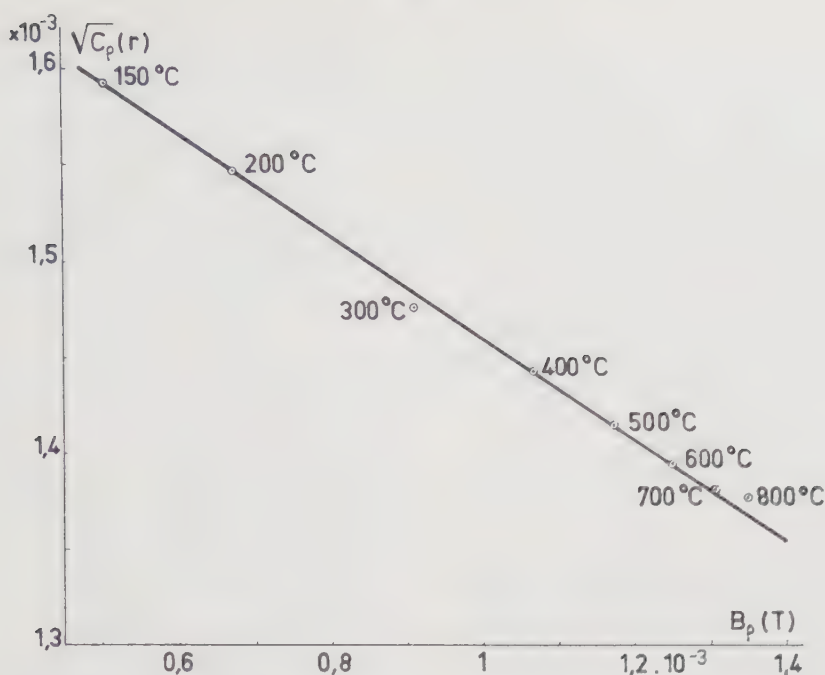


FIG. 37. — Relation : $\sqrt{C_p} = f(B)$

Le tableau XIII compare les valeurs des troisième et quatrième coefficients directement déterminés par la méthode des résidus et par les remarques ci-dessus. On remarquera que, à 150° C et 200° C, le D_3 calculé est beaucoup plus grand que le D_3 « expérimental ». Ceci est dû à l'absence de terme en ρ^4 dans la formule empirique.

Le tableau XIV récapitule pour six densités la comparaison entre les valeurs « expérimentales » du facteur de compressibilité $\frac{PV}{RT}$ et les valeurs calculées par la relation (9). On remarquera que cet accord est excellent, principalement aux températures élevées.

TABLEAU XIV

Validité de la formule représentative empirique :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B\rho + [1,7259 \cdot 10^{-3} - 0,2653 B]^2 \rho^2 + 2,39 \cdot 10^{-3} \frac{B}{T} \rho^3$$

Le coefficient B de cette formule est le deuxième coefficient du viriel tabulé par le National Bureau of Standards

Temp. °C	40 amagats		80 amagats		120 amagats		160 amagats		200 amagats		240 amagats	
	exp.	équ. (9)	exp.	équ. (9)	exp.	équ. (9)	exp.	équ. (9)	exp.	équ. (9)	exp.	équ. (9)
150	1,024 ₃	1,024 ₄	1,057 ₆	1,058 ₀	1,100 ₉	1,101 ₉	1,155 ₉	1,157 ₂	1,224 ₅	1,224 ₉	1,309 ₁	1,306 ₃
200	1,030 ₉	1,030 ₉	1,070 ₆	1,070 ₈	1,120 ₄	1,121 ₀	1,181 ₈	1,182 ₈	1,256 ₅	1,257 ₄	1,346 ₃	1,346 ₂
300	1,040 ₂	1,040 ₂	1,088 ₇	1,088 ₈	1,147 ₁	1,147 ₄	1,216 ₉	1,217 ₅	1,299 ₅	1,300 ₄	1,396 ₄	1,397 ₇
400	1,046 ₁	1,046 ₁	1,100 ₄	1,100 ₄	1,164 ₂	1,164 ₃	1,238 ₃	1,239 ₁	1,326 ₂	1,326 ₅	1,427 ₃	1,427 ₇
500	1,050 ₃	1,050 ₃	1,108 ₃	1,108 ₃	1,175 ₆	1,175 ₆	1,253 ₅	1,253 ₄	1,343 ₂	1,343 ₂	—	—
600	1,053 ₃	1,053 ₃	1,114 ₁	1,114 ₁	1,183 ₈	1,183 ₇	1,263 ₇	1,263 ₆	—	—	—	—
700	1,055 ₅	1,055 ₅	1,118 ₄	1,118 ₃	1,189 ₈	1,189 ₇	1,271 ₁	1,270 ₈	—	—	—	—
800	1,057 ₁	1,057 ₁	1,121 ₅	1,121 ₃	1,194 ₁	1,193 ₉	1,276 ₂	1,275 ₉	—	—	—	—

Remarques sur la formule empirique (9)

L'excellent accord observé dans toute l'étendue du domaine expérimental entre les valeurs calculées et expérimentales peut évidemment inciter l'utilisateur à étendre, avec les risques que cela comporte, le domaine d'application de la formule. Il est donc nécessaire de faire les remarques suivantes :

a) *Extension en densités*

A priori, la formule cesse d'être valable quand les faits ne peuvent plus être correctement représentés par un développement limité en ρ^3 . Son domaine raisonnable d'extrapolation en densité sera donc plus étendu à haute température qu'à basse température. De toute manière, il sera assez réduit.

Signalons, à titre d'information, une comparaison avec les valeurs de la table de l'Institut Van der Waals [26] :

— à 150° C, la formule donne des écarts (par défaut) de 0,4 % à 240 amagats, 1 % à 300 amagats et 10 % à 400 amagats;

— à 0° C elle donne des écarts (par défaut) de 0,01 % à 40 amagats, 0,18 % à 80 amagats et 0,73 % à 120 amagats;

— à — 50° C les écarts sont de : 0,4 % à 40 amagats, 0,9 % à 80 amagats et 1,3 % à 120 amagats.

On voit donc que le domaine de validité en densité se réduit quand on considère des températures décroissantes. Ceci est normal. On notera cependant que la formule donne à basse densité des résultats très corrects pour une formule établie à température élevée, jusqu'à des températures très inférieures à la température de Boyle.

On peut, par contre, espérer qu'aux températures élevées, un développement en ρ^3 sera suffisant pour rendre compte des faits dans un plus grand domaine de densités.

b) *Isotherme 1 000° C.*

Nous avons dit que nos points expérimentaux ne nous avaient pas permis de déterminer correctement les C_P , C_v , D_P , D_v à 1 000° C. On constate cependant qu'ils coïncident, avec une dispersion nettement inférieure à 0,1 %, (sauf pour un point qui est à 0,2 %) avec les résultats prévus par la formule empirique (9).

TABLEAU XV

ρ amagats	$\frac{PV}{RT}$	PV amagats	P atm.
20	1,028 ₉	4,797 ₇	95,95 ₄
40	1,059 ₄	4,939 ₉	197,6 ₀
80	1,125 ₇	5,249 ₀	419,9 ₂
120	1,199 ₈	5,594 ₅	671,3 ₄
160	1,282 ₈	5,981 ₆	957,0 ₆

Le tableau XV donne une tabulation des $\frac{PV}{RT}$, P, établie pour 1 000° C avec cette formule.

c) *Equation des balisticiens.*

Les techniciens de la balistique intérieure utilisent souvent dans leurs calculs, portant sur des pressions supérieures à 2 000 atm et des températures supérieures à 2 000° K, une relation d'état simplifiée de la forme :

$$P(V - \beta) = RT, \quad (11)$$

où β représente un covolume, fixé empiriquement, suivant les circonstances, à une valeur comprise entre 0,9 et 1,1 cm³/g (soit 0,001 13 et 0,001 38 unités amagat) [33]. On estime en général qu'une telle équation conduit à des valeurs des propriétés thermodynamiques conformes aux faits, à la précision des mesures effectuées en balistique intérieure.

Graphiquement, l'équation (10) se traduit par le fait que les isothermes, dans le diagramme (PV, P), sont rectilignes. Or on a pu voir (fig. 25) qu'aux températures élevées de notre domaine expérimental, nos isothermes tendaient à devenir rectilignes (C_P et D_P très faibles). Ceci suggère donc une comparaison entre les valeurs prévues par la relation (10) et les valeurs prévues par une extrapolation, hardie il faut en convenir, de notre relation empirique (9).

Les tableaux XVI et XVII résument cette comparaison. Nous avons calculé aux diverses températures tabulées les facteurs $z = \frac{PV}{RT}$; nous en avons

TABLEAU XVI
Valeurs de $V - \beta$

$\frac{P}{T}$ °K	100 amagats	200 amagats	250 amagats
1 200	116,0 ₀	274,7	376,4
1 400	116,3 ₇	277,4	377,3
1 600	116,6 ₀	273,4	377,7
1 800	116,6 ₈	276,2	377,4
2 000	116,7 ₅	276,2	377,2
2 200	116,7 ₆	276,1	376,7
2 500	116,7 ₅	275,8	376,0

TABLEAU XVII

ρ amagats	V- β valeur moyenne adoptée	Valeur de β unités amagat
100	116,75	0,001 44
200	276	0,001 38
250	377	0,001 35

TABLEAU XVIII

T °K \ p	100 amagats		200 amagats		250 amagats	
	équ. (9)	équ. (10)	équ. (9)	équ. (10)	équ. (9)	équ. (10)
1 200	509 _{,9}	513 _{,4}	1 20 ₇	1 21 ₄	1 65 ₄	1 65 ₉
1 400	596 _{,7}	599 _{,0}	1 42 ₃	1 41 ₆	1 93 ₅	1 93 ₅
1 600	683 _{,3}	684 _{,6}	1 60 ₂	1 61 ₉	2 21 ₃	2 21 ₁
1 800	769 _{,2}	770 _{,2}	1 82 ₁	1 82 ₁	2 48 ₈	2 48 ₈
2 000	855 _{,2}	855 _{,7}	2 02 ₃	2 02 ₃	3 76 ₃	3 76 ₄
2 200	940 _{,8}	941 _{,3}	2 22 ₅	2 22 ₆	3 03 ₅	3 04 ₁
2 500	1 069 _{,0}	1 070	2 52 ₅	2 52 ₉	3 44 ₃	3 44 ₇

déduit les pressions correspondantes et nous avons calculé la valeur du terme $(V - \beta)$ qui ferait correspondre la valeur prévue par la relation (10) à cette pression, prévue par notre formule. Ces calculs ont été faits pour les trois densités 100, 200 et 250 amagats.

On voit que l'accord est bon, puisqu'aux densités 200 et 250 amagats et aux températures élevées qui correspondent bien au domaine de validité admis pour (10), les valeurs de β sont 0,001 37 et 0,001 35 qui sont voisines de la valeur maxima 0,001 38 admise pour le covolume.

Le tableau XVIII indique les pressions calculées à ces trois densités, d'une part à l'aide de la relation (9), d'autre part à l'aide de (10) explicitée avec les valeurs de β calculées.

d) Le facteur $z = \frac{PV}{RT}$ décroît-il ?

On constate que le z calculé d'après notre formule (9) est d'abord croissant avec la température, puis décroissant à partir d'une température qui dépend de la densité de travail. Par exemple, à 100 amagats cette température est située vers 2 200° K. A 200 amagats, elle serait située vers 2 000° K, à 250 amagats vers 1 800° K. Notre formule étant très éloignée de son domaine de validité normal, on pourrait ne pas insister sur cette observation. Il faut toutefois signaler qu'on constate cette décroissance à partir de densités de l'ordre de 90 amagats, sur les valeurs calculées entièrement par application de la théorie des potentiels 6-12, par Ibele et Hall [28]. En particulier à 8 lb/ft³, soit environ 100 amagats, dernière densité tabulée par ces auteurs; la décroissance se produit vers 3 800° R (2 100° K environ). Ceci est en accord avec nos résultats.

e) Résumé.

De tels calculs sont évidemment assez « gratuits » et sont donnés à titre d'information étant entendu que le domaine véritable de validité de l'équation empirique (9) est notre domaine expérimental : pressions inférieures à 1 000 atm, à des températures comprises entre 150 et 1 000° C.

CONCLUSION

La méthode de détermination expérimentale des équations d'état des gaz portés à pression et à température élevées que nous venons de décrire, nous a fourni, pour le domaine qui s'étend jusqu'à 1 000° C et 1 000 atm, les premiers résultats concernant l'azote publiés à notre connaissance.

Nous considérerons encore cependant ces résultats comme préliminaires, parce que le gaz étudié n'était pas absolument pur, parce que la plupart des causes d'erreurs ou d'incertitudes indiquées peuvent être supprimées ou notablement réduites. C'est pourquoi il est à ce jour difficile de chiffrer exactement la précision des mesures. Ceci ne pourra être fait que lorsque notre appareillage, amélioré à la lumière des enseignements fournis par le travail résumé ici, nous aura fourni un nombre important de résultats expérimentaux. Il faut cependant souligner le fait que les résultats expérimentaux actuels sont homogènes, et que la comparaison avec les données de la littérature jusqu'à 400° C est satisfaisante.

Nos efforts sont, pour le moment, particulièrement dirigés vers l'amélioration de la précision des mesures de température par une meilleure connaissance du comportement des thermocouples utilisés sous pression, vers une diminution en valeur relative des incertitudes résultant, pour la mesure des pressions, de corrections telles que les corrections de forces capillaires ou de solubilité, vers une meilleure détermination de la densité de remplissage.

Un certain nombre de modifications, réalisées dans le cadre des travaux actuels d'« extension en pression » de notre installation doivent nous permettre d'atteindre notre but, et, en nous fournissant des données plus nombreuses et plus précises, nous permettre également d'atteindre une meilleure connaissance des forces intermoléculaires. A cet égard, les récentes séries de mesures effectuées en collaboration avec A. Lecocq sur l'argon, avec l'appareillage décrit dans ce mémoire, devront déjà nous donner, quand elles seront dépouillées, des renseignements sur les forces répulsives que l'on peut soupçonner, à la

lumière des premiers résultats obtenus pour l'azote, d'être imparfaitement représentées aux températures élevées par des potentiels du type classique 6-12 de Lennard-Jones. La symétrie sphérique de la molécule d'argon facilitera une interprétation théorique des résultats, interprétation qu'il semble hasardeux de baser pour le moment sur le comportement de la molécule non sphérique de l'azote.

Cette amélioration de la précision est recherchée parallèlement à l'extension du domaine des pressions et des températures. Les mesures dans le domaine des pressions comprises entre 1 000 et 4 000 kg/cm² vont être entreprises d'ici peu. Rappelons également que les essais techniques de fours sont à l'heure actuelle poursuivis jusqu'à 1 500° C.

En résumé, la méthode originale que nous avons adoptée s'est affirmée parfaitement valable. Les résultats concernant l'azote qu'elle a fournis sont très encourageants et ses limites d'application sont encore, semble-t-il, loin d'être atteintes. Son plein développement ne pourra cependant être obtenu que par l'étude simultanée des nombreux problèmes techniques connexes que les divers chapitres de ce mémoire ont pu faire apparaître.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SAUREL J. — *Mém. Art. Franç.*, 1957, Fasc. 1, 129-84.
- [2] *Communications of the Van der Waals* (Tirés à part de diverses revues).
- [3] WOUTERS H. M. — Thèse, 1941, Amsterdam.
- [4] HOLBORN L. et OTTO J. — *Z. f. Phys.*, 1924, **23**, 77-94.
- [5] BARTLETT E. P., CUPPLES H. L. et TREMEARNE T. H. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1275-88.
- [6] SCHNEIDER W. G. et YNTEMA J. L. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 641-46.
- [7] BASSET J. et BASSET J. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 50 A.
- [8] KENNEDY G. C. — *Amer. J. Sci.*, 1950, **248**, 540; 1954, **252**, 225.
- [9] SAUREL J. et VODAR B. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1955, **6**, 386-92.
- [10] SAUREL J. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 215.
- [11] JOHANNIN P. — Thèse, Paris (à paraître); *C. R. Ac. Sci.*, 1957, **244**, 2700-04.
- [12] STOLJAROV E. A., IPATIEV V. V. et THEODOROVITCH V. P. — *J. Fiz. Khimii*, 1950, **24**, 166.
- [13] VERECHTCHIAGUINE L. F. et KALACHNIKOV. — *J. Tekn. Fiz.*, 1955, **25**, 1508.
- [14] LAZARRE F. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 213.
- [15] JOHANNIN P. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1954, **5**, 320.
- [16] LAZARRE F., SAUREL J. et VODAR B. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1954, **5**, 324.
- [17] GALPERIN B., SAUREL J., LECOCQ A. et VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 492.
- [18] BRIDGMAN P. W. — *Proc. Amer. Acad.*, 1918, **53**, 269-386.
- [19] BIRCH F. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1943, **54**, 263.
- [20] AUMONT R. et ROMAND J. — *C. R. Ac. Sci.*, 1954, **238**, 1293; *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 238.
- [21] DEFFET L. et TRAPPENIERS L. — *Mém. Art. Franç.*, 1954, **28**, 893.
- [22] ROBIN S. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 330-43.
- [23] JEPSON W. B. et ROWLINSON J. S. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1599-601.
- [24] BERGEON R. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1956, **7**, 371.
- [25] National Bureau of Standards, 1955, Circular 564.
- [26] MICHELS A., LUNBECK R. J. et WOLKERS G. J. — *Appl. Sci. Res.*, 1952, **A 3**, 197; *Communication of the Van der Waals Fund*, n° 124.
- [27] OTTO J. — *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 1943.
- [28] IBELE N. A. et HALL W. E. — *Tech. Pap. Univ. Minnesota, Inst. of Techn., Eng. Exp. Stat.*, n° 85.
- [29] BIRD B. et SPOTZ B. — *The Virial Equation of State*, Univ. Wisconsin, CM 599, Task Wis 1-C, 1950.
- [30] FRIEDMAN A. S. — *American Institute of Physics Handbook*, Mc Graw Hill, New York, 1957, 4-119.
- [31] WOOLLEY H. W. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 236.
- [32] ROCARD Y. — *Ann. de Phys.*, 1927, **8**, 5; *C. R. Ac. Sci.*, 1949, **229**, 987-9 et 1061-62.
- [33] CORNER J. — *Theory of the Interior Ballistic of Guns*, John Wiley and Sons, New York, 1950.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

« L'ADHÉSION »

Vu et approuvé :
Paris, le 1^{re} février 1958
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
J. PERES

Vu et Permis d'imprimer
LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
JEAN SARRAILH

